

Cellulosederivate mit lateralen
Übergangsmetall-Chelatkomplexen:
Synthese und Eigenschaften in verdünnter Lösung

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat).

genehmigte
Dissertation
vorgelegt von

Dipl. Chem. Bettina Laube
aus Überlingen

Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Gruber
Tag der Einreichung:	19.3.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	6.5.2002

Darmstadt 2002

D17

Die Zukunft hat viele Namen:
Für die Schwachen ist sie das Unerreichbare,
für die Furchtsamen ist sie das Unbekannte,
für die Tapferen ist sie die Chance.

Victor Hugo (1802 - 1885)

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit erfolgten in der Zeit von Oktober 1996 bis September 1999 am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH) sowie in der Zeit von Oktober 1999 bis Februar 2001 am Institut für Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt.

Prof. Dr. Matthias Rehahn danke ich herzlich für die sehr interessante, da knifflige Aufgabenstellung, für die engagierte Betreuung sowie für die stete Diskussionsbereitschaft.

Prof. Dr. Matthias Ballauff danke ich für die Möglichkeit, in seinem Karlsruher Arbeitskreis den Hauptteil der Arbeiten durchführen zu können.

Dem Karlsruher Arbeitskreis danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre, die die Arbeit insgesamt sehr erleichtert hat und die Promotion zu einem kollegialen Highlight machte. In Darmstadt wurden wir Badener herzlich und hilfsbereit in einen Arbeitskreis mit ebenso guter Atmosphäre aufgenommen.

An die Korrekturleser Paula Weis, Julia Kubasch, Oliver Schmelz, Christian Kloninger, Sven Scheunemann und Steffen Kelch geht ein herzliches Dankeschön für die kritische Bearbeitung meiner Texte. Für zahlreiche Diskussionen und kritische Durchsicht meiner Texte danke ich ebenfalls Herrn Dr. Winfried Wunderlich.

Meinen Eltern (in Gedenken an meinen Vater) und Frau Paula Weis danke ich sehr herzlich für ihre Unterstützung über all die Jahre von Studium und Promotion.

1	Einleitung	3
2	Zielsetzung der Arbeit	11
3	Vorgehensweise	13
3.1	Synthesestrategie	13
3.2	Nomenklatur der substituierten Cellulosederivate	17
4	Celluloseester	19
4.1	Übersicht über Veresterungsreaktionen in der Literatur	19
4.2	Synthesen von Modellethern zur Auswahl des optimalen Syntheseverfahrens	21
4.3	Synthese von Ferrocencarbonsäurechlorid	31
4.4	Veresterung der Cellulose mit Ferrocen-haltigen Säurechloriden	32
5	Celluloseether	38
5.1	Allgemeines	38
5.2	Modellsynthesen von Celluloseethern zur Auswahl des Syntheseverfahrens	39
5.2.1	Literaturbekannte Syntheseverfahren für Celluloseether	39
5.2.2	Synthesedurchführung	40
5.2.3	Konstitutionsanalyse	42
5.2.4	Molmassenbestimmung mittels GPC	46
5.2.5	Viskosimetrie	50
5.2.6	Resultat	54
5.3	Metallkomplex-haltige Celluloseether	55
5.3.1	Synthesekonzept	55
5.3.2	Synthese der als Substituenten einzuführenden Alkyl- und Benzylhalogenide	56
5.3.2.1	Ferrocenylalkylhalogenide	56
5.3.2.2	2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brommethylphenyl)pyridin	58
5.3.3	Synthese von mit 4-Ferrocenylbutylbromid substituierten Celluloseethern	60

5.3.3.1 Konstitutionelle Analyse.....	62
5.3.3.2 Charakterisierung durch Viskosimetrie	67
5.3.3.3 Charakterisierung durch Lichtstreuung und GPC	69
5.3.4 Synthese von mit 6-Ferrocenyl-hexylbromid substituierten Celluloseether	80
5.3.5 Synthese Terpyridin-funktionalisierte Celluloseether	83
5.3.6 Polymeranaloge Komplexierung der Terpyridin-substituierten Cellulosederivate 86	
6 Zusammenfassung.....	90
7 Experimentalteil	93
7.1 Allgemeine Bemerkungen	93
7.2 Synthese des Substituenten für die Synthesen von Celluloseestern	95
7.3 Synthese der Substituenten für die Ethersynthesen	95
7.4 Synthese der Referenz-Celluloseester	100
7.5 Umsetzung von Cellulose mit Ferrocencarbonylchlorid und Cosubstituenten .	101
7.6 Synthese der Referenz-Celluloseether	101
7.6.1 Synthese von Benzylcellulose nach Kondo	101
7.6.2 Synthese von Hexylcellulose nach Seufert.....	102
7.6.3 Synthese von Celluloseethern mit Metallkomplexen und Cosubstituenten	103
7.6.4 Polymeranaloge Komplexierung von Terpyridin-Benzyl-Celluloseethern	105
8 Literatur.....	106

1 Einleitung

Seit Anfang des letzten Jahrhunderts ist bekannt, dass die Zellwände der meisten Pflanzen aus einer Substanz aufgebaut sind, die von Payen als "Cellulose" bezeichnet wurde [1]. Jährlich werden in Folge der Photosynthese rund 180 - 200 Milliarden Tonnen Biomasse [2, 3] produziert. Darunter dominieren die Polysaccharide, wie eben Cellulose. Sie ist unter den photosynthetisch hergestellten Sacchariden mit einem Anteil von ca. 90% das mengenmäßig bedeutendste und dient Pflanzen als strukturbildende Gerüstsubstanz [4]. Daraus wird leicht ersichtlich, dass die Cellulose als nachwachsender Rohstoff (NWR) ein großes Potential aufweist. Von den natürlich produzierten Cellulosemengen werden heute jedoch lediglich ca. 3% wirtschaftlich genutzt [2]. Ein wichtiger Aspekt für eine weitergehende Verwertung der Cellulose ist, diese aus der vergleichsweise kleinen Nische der technisch genutzten nachwachsenden Rohstoffe herauszuholen und ihre Bedeutung durch gezielte Herstellung von Massenprodukten aufzuwerten. Cellulose könnte dann zu einem preisgünstigen, ökologisch verträglichen Basispolymer werden.

Da fossile Rohstoffe nur in begrenzter Menge zur Verfügung stehen, bekommen nachwachsende Rohstoffe eine zunehmend größere Bedeutung. Grundlagenforschung und Entwicklungsprojekte werden inzwischen darauf ausgerichtet, für eine Vielzahl von Anwendungen neue Rohstoffquellen zu erschließen. Für viele Einsatzgebiete bringt Cellulose ein hervorragendes Eigenschaftsbild mit: Sie ist hydrophil, biologisch gut verträglich und abbaubar. Cellulose und andere natürliche Polymere können in ihren Eigenschaften so angepasst werden, dass sie auf technisch bedeutsamen Gebieten gut einsetzbar sind. Als Beispiele für den Einsatz natürlicher Rohstoffe seien hier genannt: Polymilchsäure (PLA) und Polyhydroxybuttersäure (PHB) in der Medizintechnik als Fadenmaterial sowie als biologisch abbaubares Verpackungsmaterial [5], Fasern aus Cellulosederivaten für Hämodialyse-Membranen [6], niedermolekulare Cellulosederivate als Zusatzstoffe in der Kosmetikindustrie [7]. Als Ionentauschermaterial finden verschiedene Cellulosederivate bereits seit Jahren Verwendung [8]. Außerdem kann durch Hydrolyse der Cellulose eine Vielzahl von Chemikalien und Lebensmittelzusatzstoffen, wie z.B. Alkohole, Hefen, Sorbit oder organische Säuren, gewonnen werden [9]. Intensive Arbeiten zielen darauf ab, Cellulose zukünftig auch für höherwertige Anwendungen einzusetzen, z.B. für Flüssigkristalle, selektive Membranen und Superabsorber [10].

Cellulose ist ein lineares Polysaccharid aus β -1,4-glycosidisch verknüpften D-Anhydroglucoseeinheiten (AHG). Jede zweite Glucoseeinheit ist gegenüber der nachfolgenden um 180° entlang der Längsachse gedreht, so dass die eigentliche Wiederholungseinheit des Cellulosegerüsts die Cellobiose ist (Abbildung 1) [11]. Die primäre Alkoholfunktion an Kohlenstoffatom C6 und die sekundären an C2 und C3 befinden sich, ebenso wie die glykosidischen Bindungen, in äquatorialer Position und sind für typische Alkoholreaktionen zugänglich. Dazu gehören Veretherungs-, Veresterungs- und Urethanbildungsreaktionen, für die zahlreiche Methoden bekannt sind [4, 12, 13, 14]. Native Cellulosen haben sehr hohe Molekulargewichte und enge Molekulargewichtsverteilungen. Sie weisen unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff Polymerisationsgrade (DP-Werte, engl. *degree of polymerisation*) um 14000 - 18000 auf; das entspricht Molekulargewichten bis zu drei Millionen g/mol (zugrunde gelegt sind 162,14 g/mol je AHG). Bestimmte Algen bilden sogar Cellulosen mit Kettenlängen bis zu 44000 Einheiten aus. Hochmolekulare Cellulose besitzt allerdings nur begrenzte Stabilität. So sinkt z.B. der Polymerisationsgrad durch sauerstoffbedingte Abbaureaktionen bei Ernte und Aufbereitung nativer Baumwolle auf ca. 7000. Der zusätzliche hydrolytische Abbau senkt die DP-Werte auf ca. 360 (± 60) [15].

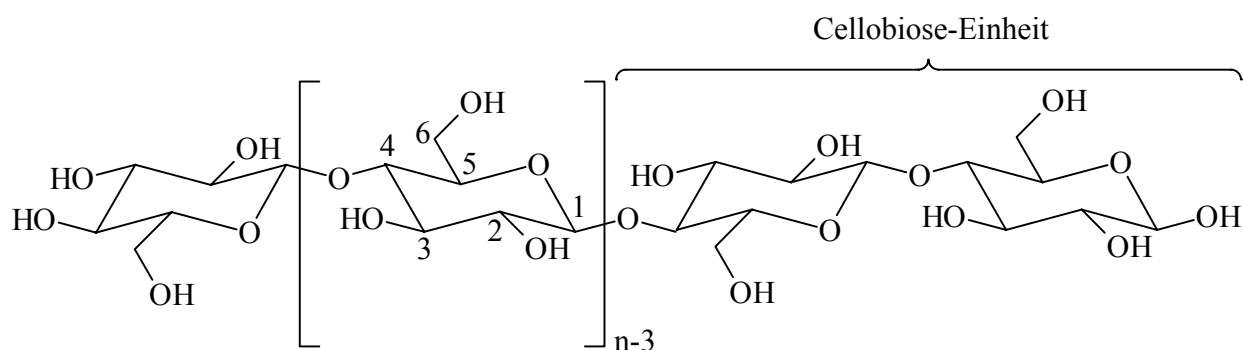


Abbildung 1: Chemische Strukturformel der Cellulose

Cellulose tritt in der Natur nicht als reines Biopolymer auf. Mengenmäßig bedeutende Begleitstoffe sind Lignin und Hemicellulosen [9, 16]. Unter dem Namen Hemicellulosen fasst man die Gruppe von Polysacchariden zusammen, die nach Entfernen des Lignins mit der Cellulose zurückbleibt. Diese verzweigten Verbindungen sind aus verschiedenen Saccharidbausteinen aufgebaut, deren Zusammensetzung und Struktur je nach Herkunft der Hemicellulose variieren. Lignin ist ein polymerer Kohlenwasserstoff, dessen Hauptkette im Wesentlichen aus ringsubstituierten Phenylpropanen besteht [16]. Die Seitengruppen werden sowohl aus aliphatischen als auch aromatischen Resten gebildet.

Cellulose neigt aufgrund der Vielzahl regelmäßig angeordneter Hydroxylfunktionen sehr stark dazu, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und bildet molekulare Überstrukturen aus. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind in Lösung nicht genau spezifizierbar. Im Feststoff werden solche Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylfunktionen an C(6) und C(3'') diskutiert [17]. Intramolekular sind Wasserstoffbrücken zwischen O(2')H und O(6) bzw. O(6)H und O(2')- sowie zwischen O(3)H und O(5') möglich (s. Abbildung 2) [17, 18].

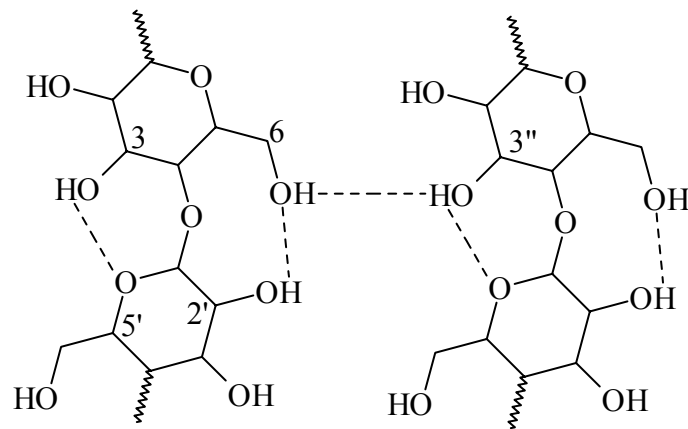


Abbildung 2: Schematische Darstellung der intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in mikrokristalliner Cellulose [17, 18]. Beteiligt sind sowohl die Hydroxylfunktionen als auch die Ringsauerstoffatome.

Von großtechnischer Bedeutung ist heute vor allem die Chemie der Celluloseester und -ether. Zur Gruppe der Celluloseester gehören sowohl organische Ester, z.B. Celluloseacetat und Mischester aus Essigsäure/Propionsäure bzw. Essigsäure/Buttersäure, als auch sogenannte anorganische Ester, wie Cellulosenitrat. Das heutige Einsatzgebiet der Celluloseester konzentriert sich auf die Herstellung unterschiedlicher Formteile wie Filme, Folien, Schaltknöpfe, Schablonen oder Griffe. Aber auch Lacke gehören zum Produktspektrum [2, 8]. Cellulose-xanthogenate werden als Fasermaterial (Viskose) und zur Produktion von Filmen eingesetzt. Unterschiede zwischen den einzelnen Derivaten bestehen vorrangig in deren jeweiligen Festigkeiten, Zähigkeiten und den Anwendungstemperaturen. Bei der Herstellung der Celluloseester haben sich Säureanhydride als Reagenzien bewährt, die in Gegenwart starker Säuren (z.B. Schwefelsäure) als Katalysatoren mit Cellulose umgesetzt werden. Die Substitutionsgrade (DS-Werte, engl. *degree of substitution*) technischer Produkte variieren in weiten Bereichen von ca. 0,5 bis hin zu 3 [19]. Der Substitutionsgrad gibt die mittlere Zahl substituierter Hydroxylfunktionen pro Anhydroglucoseeinheit an und liegt daher immer zwischen 0 und 3.

Bei den Celluloseethern finden sowohl ionische als auch nichtionische Derivate breite Anwendung. Carboxymethylcellulose (CMC), ein Polyelektrolyt, verhindert als Waschmittelzusatz die Ablagerung von bereits gelöstem Schmutz auf dem Gewebe [20]. Methylcellulose und Hydroxyethylcellulose sind nichtionische Derivate und werden als Viskositätsregler eingesetzt. So verringern sie z.B. die Spritzneigung von Dispersionsfarben [20]. Filme auf der Basis regenerierter Cellulose bieten die Möglichkeit einer Immobilisation von Wirkstoffen und Enzymen [21]. Insbesondere vollständig substituierte Derivate werden hinsichtlich ihrer Filmbildung untersucht [22, 23] und z.B. als Membranen für die Sauerstoffanreicherung in Gasen verwendet [24].

Großtechnische Synthesen von Cellulosederivaten beruhen meist auf heterogener Reaktionsführung und gehen von Cellulose aus, die im Reaktionsmedium und den Reagenzien suspendiert ist. Alkylierungen erfolgen z.T. in wässriger Natronlauge (z.B. für Carboxymethylcellulose CMC) oder in Suspensionen von Cellulose in Alkoholen und Ethylenoxid (z.B. für Hydroxyethylcellulose HEC) [2, 20]. Mit zunehmender Derivatisierung gehen die funktionalisierten Molekülbereiche in Lösung, so dass auch die bis dahin ungelösten Domänen für Reagenzien zugänglich werden. Dies ist wichtig, da unter heterogenen Reaktionsbedingungen z.B. eine vollständige Veretherung nicht möglich ist; maximal erreichbare DS-Werte liegen hier bei 2,4 [2]. Durch stufenweise Veretherung lassen sich sogar blockähnliche Substituentenverteilungen erzielen [25].

Durch heterogene Syntheseführung hergestellte Celluloseether verfügen über einen unregelmäßigen Aufbau hinsichtlich ihrer Substituentenverteilung entlang der Ketten. In Folge sind dann auch die physikalischen Eigenschaften der derivatisierten Cellulosemoleküle in einer Probe nicht einheitlich. Das Polymer kann zum einen entlang des Polymerrückgrats selbst heterogen aufgebaut sein. Dies führt zu einer blockähnlichen Verteilung der Substituenten (s. A in Abbildung 3). Zum anderen kann das Substitutionsmuster auch zwischen einzelnen Makromolekülen differieren (s. B in Abbildung 3). Bei Cellulose kann zudem auch die Grundeinheit selbst uneinheitlich aufgebaut sein, wenn die Substituenten partiell substituierter Cellulose nicht regioselektiv in jeder AHG an bestimmte Hydroxylfunktionen gebunden sind. Der Grund für diese Uneinheitlichkeit ist die unterschiedliche Reaktivität einzelner Bereiche der Ketten, die durch die Überstruktur der Rohcellulose bestimmt wird. Die kristallinen Bereiche unterscheiden sich aufgrund der zahlreichen Wasserstoffbrücken in ihrer Reaktivität bis zu einem Faktor 1000 von nichtkristallinen Domänen [26].

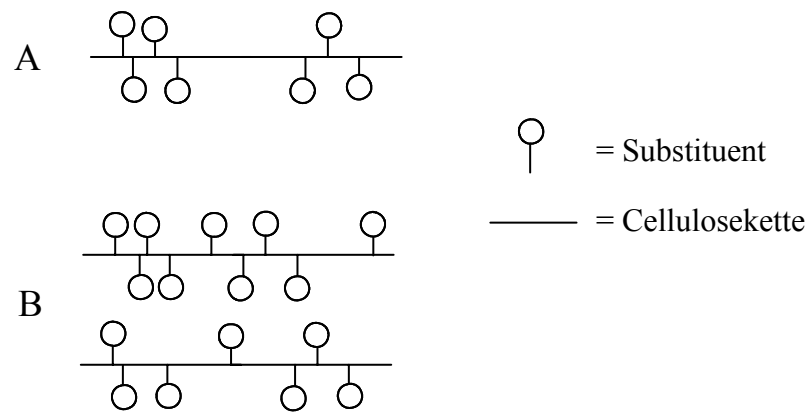


Abbildung 3: Chemische Uneinheitlichkeit:

A: entlang eines Makromoleküls (Blockbildung)

B: zwischen verschiedenen Makromolekülen (Blendbildung)

Die Uneinheitlichkeit bestimmt das Lösungsverhalten partiell substituierter Cellulose, da auch in Lösung die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigten Gruppen erhalten bleiben. Die Wechselwirkungen freier Hydroxylfunktionen in teilsubstituierten Derivaten sind bereits gut untersucht, denn auf ihnen beruhen die Anwendungsmöglichkeiten als Fließhemmer oder Stabilisatoren [18, 27].

Die intramolekularen Wasserstoffbrücken führen im Feststoff zu einer hohen Kettensteifigkeit und näherungsweise Stäbchengestalt der Cellulosemoleküle, die deren Kristallisationstendenz weiter fördert und damit die Löslichkeit im unsubstituierten Zustand zusätzlich reduziert. Unsubstituierte Cellulose ist wegen der beschriebenen Wasserstoffbrücken in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Nur auf chemischem Weg gelingt es, die Wasserstoffbrücken aufzubrechen und für eine Reaktion zugänglich zu machen.

Eine Vorbedingung zur gleichmäßigen und einheitlichen Reaktion der Reagenzien mit den Hydroxylfunktionen der Cellulose ist daher die Syntheseführung in homogener Lösung. Zur Umsetzung in homogener Lösung lassen sich vier Typen an Cellulose-Lösungsmittel unterscheiden [28]:

- 1) Saure Lösungsmittelsysteme
- 2) Basische Lösungsmittelsysteme
- 3) Komplexierende Lösungsmittelsysteme
- 4) Derivatisierende Lösungsmittelsysteme

Bei der Behandlung der Cellulose mit Säure sind relativ hohe Säurekonzentrationen notwendig, um überhaupt Quellung oder Löslichkeit der Cellulose zu bewirken. In Abhängigkeit von der Art der Säure tritt nur geringe Quellung auf, die meist zudem von Kettenabbau durch Spaltung der acetalischen Kettenbindungen begleitet wird [28]. Bei Verwendung von Schwefelsäure dürfen Temperaturen von 20 °C nicht überschritten werden, um den vollständigen Kettenabbau zu vermeiden. Salpetersäure erweist sich als vergleichsweise effektiv, da bei Säurekonzentrationen um 78% gleichzeitig eine teilweise Derivatisierung der Cellulose zu Nitrocellulose auftritt [28]. Damit stellt Salpetersäure einen Grenzfall zwischen Kategorie 1 und Kategorie 4 dar.

Gegenüber basischen Medien reagieren die Hydroxylfunktionen von Cellulose als Säure und werden teilweise deprotoniert. Auf diesem Mechanismus beruht die Aktivierung und Vorbehandlung von Cellulose mit wässriger Natronlauge [29, 30] und flüssigem Ammoniak [31]. Alkalihydroxide sind effektive Quellungsmittel, insbesondere bei Zusatz verschiedener Additive wie z.B. Zinkoxid oder Harnstoff. Hierbei spielt vermutlich die Komplexierung der Cellulose eine Rolle, so dass die Mechanismen der Kategorien 2 und 3 kombiniert werden [28]. Aus der Reihe organischer Basen sind die „Triton“-Basen hervorzuheben (z.B. Triton B = Benzyltrimethylammoniumhydroxid), die Cellulose vollständig auflösen, ohne den Kettenabbau durch Luftsauerstoff zu beschleunigen [28]. Auch Aminoxide gehören zu den gut untersuchten Lösungsmitteln der Kategorie 2.

Die dritte Möglichkeit, Cellulose zu lösen, besteht in der Verwendung von komplexierenden Reagenzien. Dabei wirkt die Cellulose als polyfunktioneller Alkoxyliand. Zu den koordinierenden Lösungsmitteln zählen Kupfer(II)-hydroxidlösung mit Ammoniak (Cuoxam, "Schweizers Reagenz") $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ [32, 33] und das oxidationsbeständigere Kupfer(II)-diethylendiaminhydroxid (Cuen) $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{OH})_2$ [28, 34]. Der alternative Einsatz von Cadmium-Ionen (Cadoxen) $[\text{Cd}(\text{en})_3](\text{OH})_2$ verringert die Sauerstoffempfindlichkeit der Cellulosekomplexe gegenüber dem Kettenabbau [31]. Die NH_3 -Gruppen des Chelatkomplexes in der Cuoxam/Cellulose-Lösung können durch weitere deprotonierte Hydroxylfunktionen benachbarter Celluloseketten ersetzt werden. Dies gelingt bei Zugabe von Natriumhydroxid zur Celluloselösung und führt zu über die Metallionen vernetzten, gequollenen Cellulosegelen.

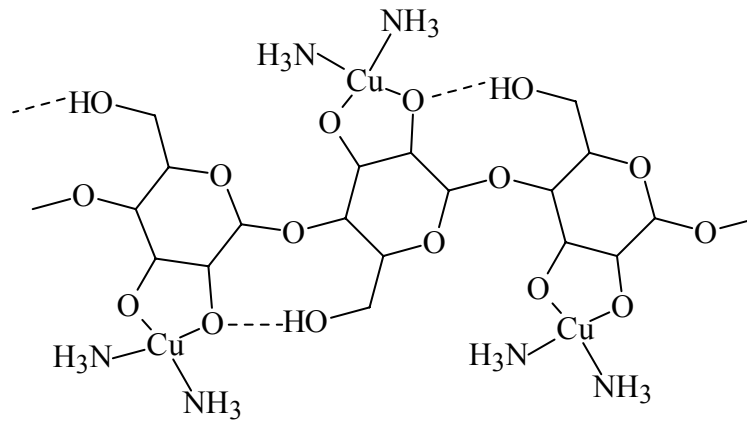


Abbildung 4: Lösungsstruktur von Cellulose in Cuoxam $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ nach [34]. Die deprotonierten Sauerstoffatome O2 und O3 der Cellulose wirken als Chelatliganden.

Eine Komplexierung durch Lösungsmittelmoleküle ermöglicht in den Systemen Dimethylacetamid/LiCl und Dimethylsulfoxid/ CH_3NH_2 das Lösen der Cellulose [16, 31]. Ein großer Vorteil von DMAc/LiCl liegt darin, dass selbst während langer Lagerung der Celluloselösung kein Kettenabbau stattfindet [35]. Schleicher et al. fassen verschiedene Varianten des Lösemechanismus entsprechend Abbildung 5 zusammen [36]:

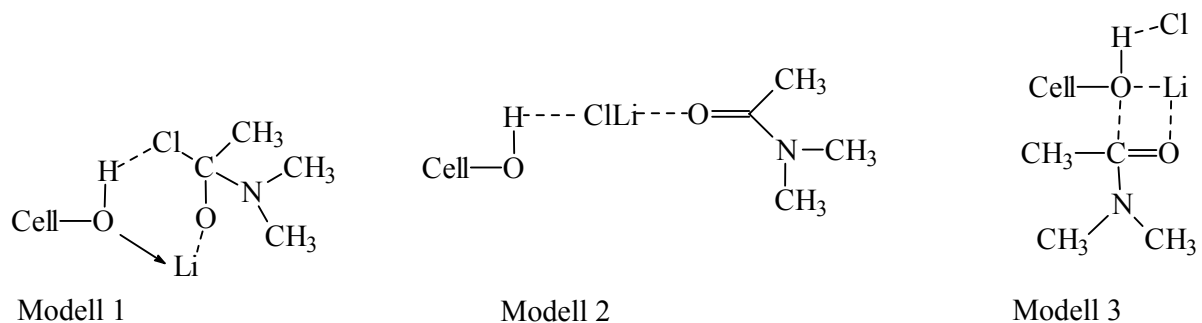


Abbildung 5: Modelle zur Lösungsstruktur von Cellulose in DMAc/LiCl nach [36].
Cell = Cellulose

Bisher konnte bezüglich des Lösungsmechanismus nachgewiesen werden, dass der Carbonylsauerstoff des DMAc und das Li-Ion in Lösung komplexiert sind. Das Chloridion tritt beim Lösen der Cellulose in Wechselwirkung mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. In weitergehenden Details unterscheiden die Modelle jedoch zwischen offenen und ringförmigen Strukturen sowie darin, welche Hydroxylfunktionen der Cellulose bevorzugt die Komplexe ausbilden.

Die Rückgewinnung der Cellulose aus Metallionen-haltigen Lösungen („Regenerierung“) erweist sich jedoch in vielen Fällen als schwierig und aufwändig, da gesetzliche Regelungen

nur geringe Metall-Rückstände im Produkt zulassen. Diese Problematik schränkt die Verwendung und Einsatzmöglichkeit einiger guter Lösungsmittel für Cellulose stark ein.

Derivatisierende Systeme zur Lösung von Cellulose (System 4) bilden ein kovalent verknüpft, aber instabiles Zwischenprodukt. Ein Beispiel ist das Cellulosexanthogenat, das bei Zugabe von alkalischer Cellulose zu CS_2 [31] entsteht. Dies stellt die Basis des Viskose-Prozesses dar. Andere Beispiele für kovalent derivatisierte Zwischenprodukte sind die im System Dimethylformamid/ N_2O_4 entstehenden Nitritester [28], die Celluloseformiate, die durch Lösen in 95%iger Ameisensäure gebildet werden oder die Methylocellulose im System DMSO/Paraformaldehyd [37]. Im letzteren Fall ist die Bedeutung des Verfahrens limitiert, da ein großer Überschuss Paraformaldehyd benötigt wird und der rückgewonnene Paraformaldehyd nicht wieder direkt einsatzfähig ist.

Eine weitere Möglichkeit zum Derivatisieren von Cellulose durch homogene Syntheseführung besteht insbesondere für akademische Fragestellungen darin, ein kommerziell verfügbares, gut lösliches und recht stabiles Cellulosederivat als Edukt für die Synthese einzusetzen und damit aufwändige Aktivierungsprozeduren zu umgehen. Das Edukt wird insitu zersetzt und mit neuen Substituenten umgesetzt. Übliche Zwischenprodukte für diese Strategie sind Cellulosetriacetat [38] und Tritylcellulosen [39]. Diese sind einfach herstellbar und in vielen gängigen Lösungsmitteln löslich. Auf einem ähnlichen Prinzip basieren die Synthesevorschriften zum Aufbau von Produkten mit definierter, regioselektiv substituierter Primärstruktur [40, 41, 42]. Über diesen Umweg ist es möglich, durch Einführen von Schutzgruppen oder aktivierenden Substituenten einheitliche Substitutionsmuster zu realisieren oder solche, die durch eine direkte Umsetzung der Cellulose nicht zu erreichen sind.

2 Zielsetzung der Arbeit

Die Umsetzungen von Cellulose unter Derivatisierung der OH-Gruppen geht mit dem Verlust der charakteristischen Wasserstoffbrückenbindungen einher. Diese Reaktionen führen daher meist gleichzeitig auch zu einer mehr oder weniger drastischen Verringerung der Kettensteifigkeit und damit zum Verlust der Stäbchengestalt. Gelingt es, die Stäbchengestalt auch in Cellulosederivaten zu erhalten, wäre Cellulose als natürliches und damit in großen Mengen erhältliches Basismaterial für kettensteife Makromoleküle nutzbar. Sie könnte dann auch als Derivat z.B. zu reißfesten und mechanisch stabilen Fasern verarbeitet werden [43]. Eine Voraussetzung dafür ist jedoch, den durch Substitution bedingten Verlust der Kettensteifigkeit durch andere Effekte zu kompensieren. Eine Möglichkeit dazu besteht im Anheften sterisch anspruchsvoller Substituenten an die Cellulose, die die Beweglichkeit des Cellulosegerüsts einschränken. Eine andere Möglichkeit ist die Einführung ionischer Gruppen mit dem Ziel, deren intramolekulare Coulomb-Abstoßung eine durch sterische Wechselwirkungen bereits vorgegebene Versteifung der Polymerketten weiter zu verstärken. Übergangsmetallkomplexe bieten sich für eine Kombination sterischer und elektrostatischer Einflüssen besonders an.

Ziel der vorliegenden Arbeit war folglich, das Cellulosegrundgerüst durch gezielte Substitution aller verfügbaren OH-Gruppen mit z.T. sterisch anspruchsvollen Substituenten, z.T. mit kleinen, ungeladenen Substituenten, in wiederum starre, stäbchenförmige Derivate zu überführen (Abbildung 6) und dabei beide beschriebenen Strategien, Versteifung durch sterische sowie elektrostatische Effekte, zu testen. Als Substituenten sollen Übergangsmetallkomplexe verwendet werden. Diese sollten einfach zugänglich und z.B. mittels NMR- und UV-vis-Spektroskopie gut analysierbar sein. Durch Variation des Anteils der OH-Gruppen der Cellulose, die nachfolgend Metallkomplexe tragen sowie des Anteils, der nur sterisch wenig anspruchsvolle Reste aufweist, sollte zudem geprüft werden, ab welcher Dichte an Metallkomplexen entlang des Celluloserückgrats Effekte auf die Kettensteifigkeit zu beobachten sind.

Eine weitere Randbedingung war die Herstellung dieser Cellulosederivate unter Nutzung möglichst einfacher Reaktionen, um möglichst anwendungsnah zu arbeiten. Daher sollte auf langwierige Aktivierungsprozesse und mehrstufige Derivatisierungsreaktionen verzichtet

werden. Dennoch war zu gewährleisten, dass die Syntheseführung zu einheitlichen Substitutionsmustern führt.

Im Anschluss an die Entwicklung einer entsprechend leistungsfähigen Synthese Komplexhaltiger Cellulosederivate waren diese hinsichtlich möglicher kettenversteifender Effekte zu untersuchen. Dazu sollten die Lösungseigenschaften insbesondere in verdünnter Lösung studiert werden, um nähere Aussagen über die Molekülgestalt zu gewinnen. Als Methoden dazu kommen die Viskosimetrie und insbesondere die Lichtstreuung in Frage.

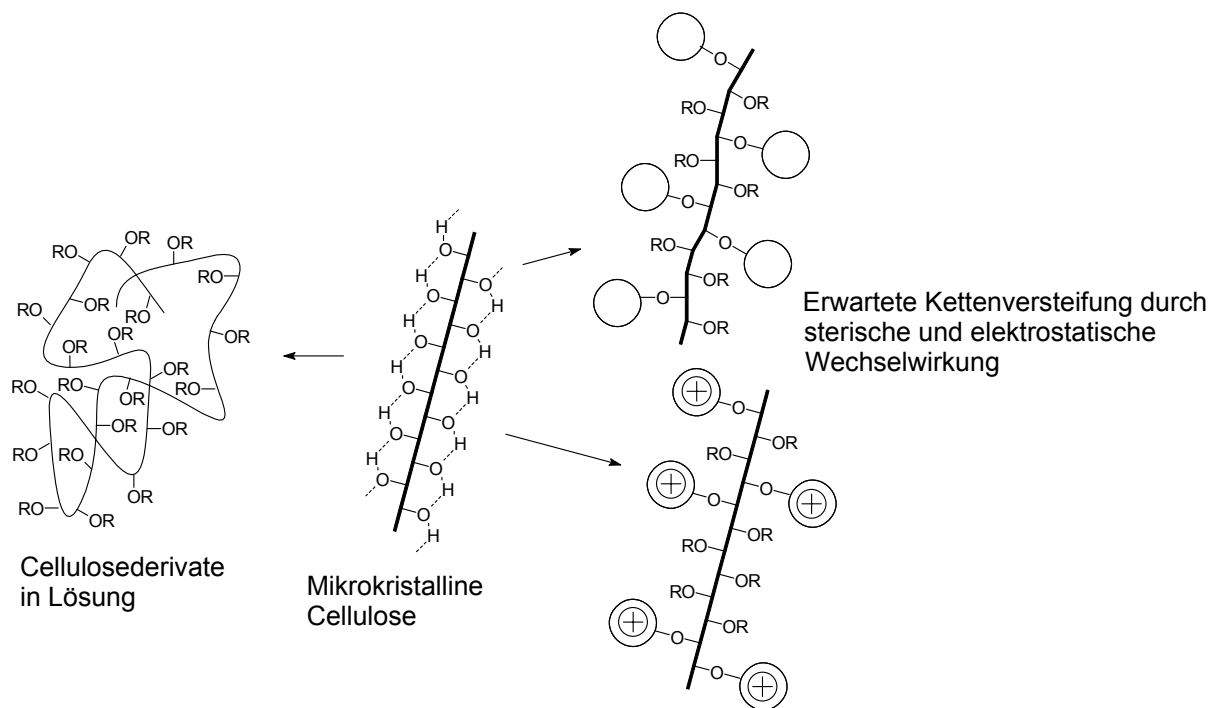


Abbildung 6: Schematische Darstellung des zu testenden Konzepts: Sterisch anspruchsvolle Substituenten sowie evtl. elektrostatische Wechselwirkungen schränken die Beweglichkeit des Cellulosegrundgerüsts erheblich ein, so dass auch in Lösung kettensteife Moleküle vorliegen sollten.

3 Vorgehensweise

3.1 Synthesestrategie

Zur Synthese und Charakterisierung metallkomplexhaltiger Cellulosederivate wurden bisher nur Arbeiten publiziert, in denen Cellulose selbst als polyfunktioneller Alkoxy-Ligand wirkt. Solche semiflexiblen Systeme, z.B. von Klüfers et al. [32], sind durch starke Coulomb-Wechselwirkungen charakterisiert. Diese Komplexpolymere liegen häufig als reine Lösungsstrukturen vor und können als solche daher nicht isoliert werden. Für eine dauerhafte Anbindung von Metallkomplexen an die Cellulose müssen daher andere Wege gewählt werden. Hier bietet sich insbesondere die in dieser Arbeit zu testende kovalente Anbindung der Metallkomplexe an die Cellulose an.

Ohne dass auf Metallkomplexe zurückgegriffen worden wäre, sind in der Literatur bereits einige kovalent substituierte Cellulosederivate bekannt, bei denen Kettenversteifung beschrieben wird. So findet man nahezu kettensteife Systeme z.B. bei Cellulose-tricarbanilat [44] oder Cellulose-tris[(3,5-dimethylphenyl)carbamat] [45]. Hier spielen aber auch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Aminogruppen und Carboxylfunktionen eine große Rolle, so dass der kettenversteifende Effekt nicht eindeutig allein auf die sterischen Effekte zurück geführt werden kann. Somit liegt bis heute kein eindeutiger Nachweis dafür vor, wie effektiv sich das Cellulosegerüst durch rein sterische, und um wieviel mehr bei Hinzunahme zusätzlicher elektrostatischer Effekte wieder versteifen lässt.

Für die Einführung von Metallkomplexen als Cellulosesubstituenten können prinzipiell zwei verschiedene Routen eingeschlagen werden. Zum einen können reaktiv funktionalisierte Metallkomplexe mit Cellulose umgesetzt werden (Abbildung 7, Route A). Zum anderen lassen sich Cellulosederivate, die zunächst mit geeigneten Liganden als laterale Substituenten versehen wurden, einer polymeranalogen Komplexierung unterziehen (Abbildung 7, Route B).

Für die direkte Einführung von Metallkomplexen gemäß Route A wurden im Rahmen dieser Arbeit Ferrocenderivate gewählt. Für die polymeranaloge Komplexierung kommen Cellulosederivate mit Terpyridinliganden als Substituenten (Route B→C) in Frage. Für die polymeranaloge Komplexierung sollte auf bekannte Chemie zurück zu greifen sein, die lediglich hinsichtlich der Reaktionsführung auf die polymeranaloge Komplexierung von Cellulosederivaten adaptiert werden müsste [46, 47, 48].

Um Aussagen darüber treffen zu können, wie sich der Abstand der Metallkomplexe vom Celluloserückgrat auf die Kettensteifigkeit auswirkt, sollten die Ferrocenderivate über unterschiedlich lange Spacer S an das Polymerrückgrat gebunden werden. Dazu waren verschiedene Alkyl- bzw. Arylspacer vorgesehen worden.

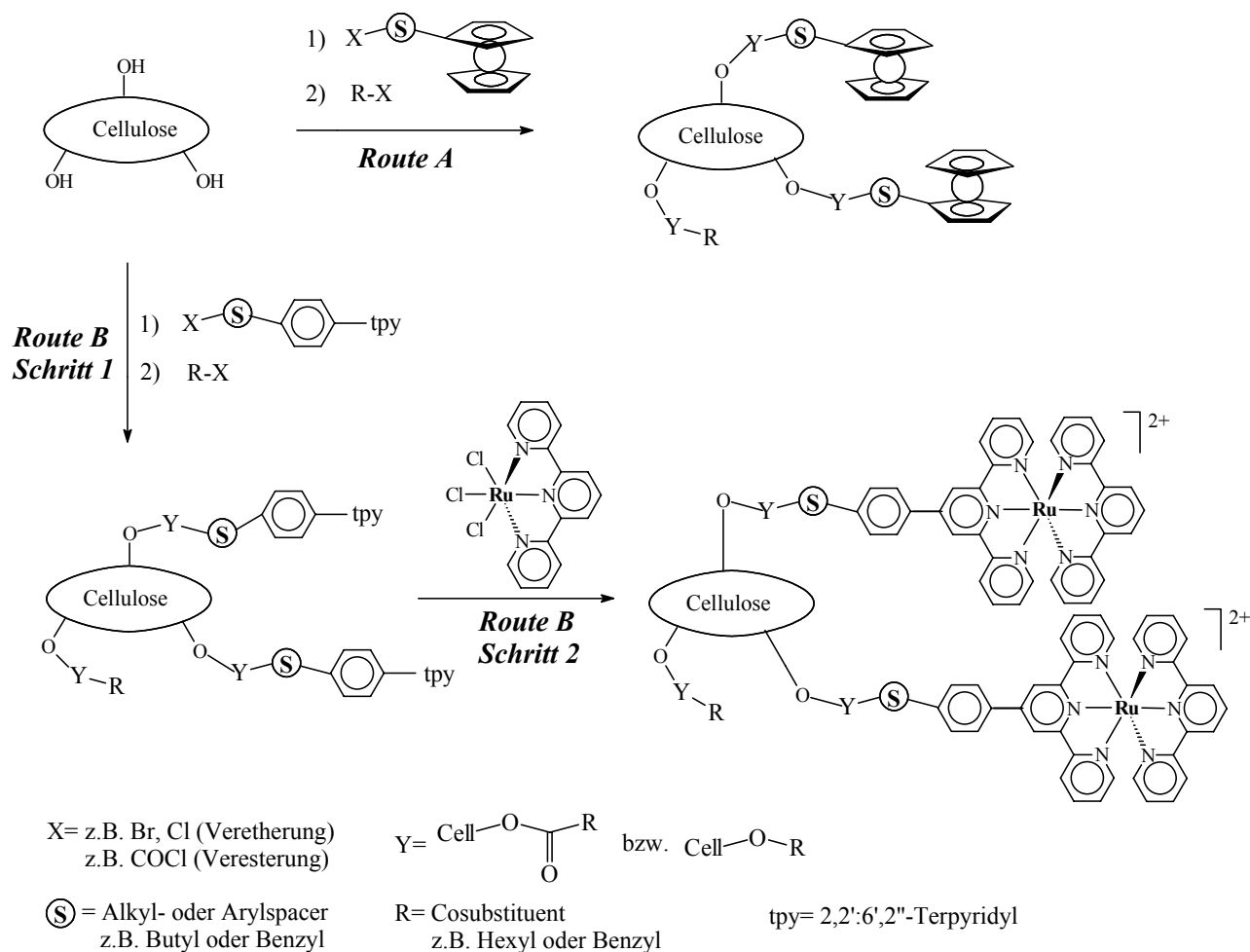


Abbildung 7: Strategien zur Einführung von Übergangsmetallkomplexen in die Cellulose.

Wie bereits beschrieben, können unsubstituierte, freie OH-Gruppen in teilsubstituierter Cellulose einen erheblichen Einfluß auf deren Lösungsverhalten haben [18]. Die Folge wäre, dass die beobachteten Effekte nicht mehr allein auf die sterischen Effekte zurück geführt werden können, sondern wieder der Einfluss von Wasserstoffbrücken zu berücksichtigen ist. Darüber hinaus müssten die Phänomene zusätzlich hinsichtlich der Substituentenverteilung in der Probe und den daraus resultierenden Konsequenzen aufgeschlüsselt werden, was nahezu unmöglich ist. Daher ist die vollständige Substitution der Cellulose für die vorliegende Fragestellung unabdingbar. Um dennoch systematisch den Einfluss variabler Anteile an

Metallkomplexen in der Cellulose studieren zu können, sollten neben den komplexhaltigen Substituenten parallel auch aliphatische oder aromatische Cosubstituenten eingesetzt werden, die jedoch nur unwesentlich sterischen Anspruch aufweisen und keine ionische Ladung tragen. Dadurch sollten sich homologe Reihen Metallkomplex-substituierter Cellulose synthetisieren lassen, die einen variablen Anteil an sterisch anspruchsvollen Substituenten tragen, aufgrund der Cosubstitution mit kleinen Aliphaten oder Aromaten jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Anhand dieser homologen Reihen sollte dann die erwartete sukzessive Kettenversteifung bei steigendem Anteil an voluminösen Metallkomplexen zu verfolgen sein. Die Cosubstituenten - insbesondere die aliphatischen - sollten zudem die Löslichkeit solcher Cellulosederivate sicherstellen, die einen hohen Anteil eines sterisch anspruchsvollen Substituenten tragen und eventuell durch die zu erwartende Kettensteifigkeit bereits schwerer löslich geworden sind. Die flexiblen Cosubstituenten wirken dann wie ein chemisch angebundenes Lösungsmittel, das die Wechselwirkungen zwischen den Ketten herabsetzt und zu einer starken Entropiezunahme des Systems beim Lösen und Schmelzen führt [49].

Primäre Aufgabe im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es daher, eine leistungsfähige Synthese zu entwickeln, die die vollständige Substitution der Cellulose bei Einführung unterschiedlicher Substituenten ermöglicht. Um bestehende Erfahrungen optimal zu nutzen, sollten die neuen Derivate insbesondere durch bekannte Veresterungs- und Veretherungsreaktionen dargestellt werden. Gleichzeitig sollten die zu wählenden Derivatisierungsmethoden so einfach wie möglich gehalten werden, um eine schnelle und wenig aufwändige Durchführung zu ermöglichen. Aus diesem Grund sollte auf eine Aktivierung der Cellulose, z.B. durch Lösungsmittelaustausch verzichtet werden. Auf die Reaktionsführung über Trialkylsilylcellulosen als lösliche Zwischenprodukte, wie sie von Klemm et al. [50] vorgeschlagen wird, war ebenfalls zu verzichten, um der Forderung nach einer einfachen und direkten Umsetzung gerecht zu werden.

Eine heterogene Reaktionsführung, d.h. die Umsetzung nur teilweise gelöster Cellulose, kam ebenfalls nicht in Frage, da so weder eine gleichmäßige Substitution entlang der Ketten (vgl. Abbildung 3), noch eine vollständige Derivatisierung aller Hydroxylfunktionen erreicht werden kann. Die sich dann ausbildenden, vermutlich teilweise blockartigen Substituentenverteilungen ließen darüber hinaus keine Ableitung zuverlässiger Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu. Für die Synthese der hierzu erforderlichen, gleichmäßig und vollständig substituierten und damit gut definierten Cellulosederivate musste folglich auf homogene

Reaktionssysteme zurückgegriffen werden. Nur so war sicher zu stellen, dass alle Hydroxylfunktionen sowohl entlang des Celluloserückgrats als auch innerhalb einer Anhydroglucoseeinheit zu allen Zeiten der Umsetzung in gleichem Maß den Reagenzien zugänglich sind. Betrachtet man diese Anforderungen, so schränkt sich die Vielzahl der Möglichkeiten, die in der Literatur beschrieben sind, um Cellulose durch Veresterung und Veretherung zu derivatisieren, stark ein. Aber auch von den verbliebenen sind nicht alle geeignet. So sollte auf wässrige, stark basische Lösungsmittelsysteme wie Cuen und Couxam verzichtet werden. Weder die Veresterungsreagenzien noch die Produkte wären in diesem Medium aufgrund der auftretenden Verseifungsreaktionen stabil. Auch auf die Verwendung von anderen wässrigen Lösungsmittelsystemen sollte verzichtet werden, da hier zusätzlich die Gefahr des Celluloseabbaus gegeben ist. Für die Zielsetzung geeignet scheinen daher nur wenige Reaktionsmedien.

Neben den Umsetzungen von Cellulose in dem Lösungsmittelsystem DMAc/LiCl sollten Derivatisierungen ausgehend von Celluloseacetat in DMSO getestet werden. Cellulosetriacetat als definiertes Ausgangsmaterial eignet sich hervorragend für die Herstellung von Celluloseethern. Während der Schwerpunkt der Veresterungsreaktionen auf Celluloselösungen in DMAc/LiCl lag, wurde seitens der Veretherung auch die Umsetzung von Cellulosetriacetat auf ihre Eignung im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit geprüft.

Wird Cellulose gleichzeitig mit zwei unterschiedlichen Substituenten umgesetzt, sind ohne Vorliegen einer Regioselektivität hinsichtlich der Reaktion der drei verschiedenen OH-Gruppen einer Wiederholungseinheit $n^3 = 2^3 = 8$ verschieden substituierte Grundeinheiten erhältlich. Die genaue Kenntnis der Substituentenverteilung ist für die vorliegende Problemstellung zunächst jedoch nicht von Bedeutung, da nur der Bruttoeffekt der Substitution von Interesse war. Um quantitative Aussagen zum tatsächlichen Substitutionsmuster zu erhalten, müsste man die durch säurehydrolytischen Abbau erhaltenen Monomer- und Oligomerfragmente mittels HPLC [51] oder durch gekoppelte GC-MS [52] analysieren. Für regioselektiv substituierte Derivate wird des weiteren die quantitative Auswertung der ^{13}C -NMR-Spektren empfohlen. Unterschiedliche Relaxationszeiten können einen Vergleich der Anteile unterschiedlicher Substitutionsmuster auf Basis der NMR-Spektren jedoch in Frage stellen. NMR-Spektren sollten in diesem Fall daher, ebenso wie die IR-Spektroskopie, lediglich zur Bestimmung des Brutto-Substitutionsgrads und des Substituentenverhältnisses eingesetzt werden.

Zur Bestimmung der Lösungseigenschaften in verdünnter Lösung eignen sich besonders Viskosimetrie und Lichtstreuung, da diese Methoden Aussagen über die Molekülstruktur in Lösung erlauben und über die Lichtstreuung, vor allem in Kopplung mit der GPC, zusätzlich Angaben über Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen gewonnen werden können.

3.2 Nomenklatur der substituierten Cellulosederivate

Cellulosederivate, die ausschließlich mit einer Sorte von Substituenten versehen wurden, tragen neben der systematischen Substanznummer die Abkürzungen Bz für den Benzylsubstituenten sowie Hx, Ac, Cp, Ad und La für die Substitution durch Hexyl-, Acetyl-, Capryl-, Adamantyl- und Laurylreste. Fh steht für reine 6-Ferrocenylhexyl-Substitution. Um Ester und Ether voneinander zu unterscheiden, wird das Kürzel mit –es (für Celluloseester) bzw. –et (für Celluloseether) abgeschlossen.

Zur Kennzeichnung der Substitutionsmuster der mit unterschiedlichen Substituenten funktionalisierten Cellulosederivate wird ein Kürzel in der allgemeinen Form **AbC** verwendet. Der erste Buchstabe **A** gibt an, welcher Substituent als voluminöse und sterisch anspruchsvolle Gruppe in die Cellulose eingeführt wurde. Dabei steht **D** für Adamantyl-, **F** für Ferrocenyl und **T** für Terpyridyl. Der Kleinbuchstabe **b** gibt den Spacertyp an. Dabei werden die Abkürzungen **h** für Hexyl, **b** für Butyl und **p** für Phenyl verwendet. Im Fall von Estern, bei denen die Carbonylfunktion direkt an den Rest **A** gebunden ist (z.B. bei Adamantylcarbonyl-Substituenten), entfällt der Kennbuchstabe **b**. Der dritte Buchstabe **C** gibt an, mit welchem Cosubstituenten verbliebene Hydroxylfunktionen der Cellulose verethert wurden. Hier steht **A** für Acetyl, **B** für Benzyl und **H** für Hexyl. Auch hier werden die Zusätze –es bzw. –et verwendet, um die chemische Klassifizierung des Cellulosederivats zu beschreiben. Diese Kurzbezeichnung erlaubt ein schnelles Zuordnen und Vergleichen der Substitutionsart.

Die obige Nomenklatur gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, in welchem Verhältnis die einzelnen Substituenten an das Celluloserückgrat angeheftet sind. Die Angabe des Substitutionsgrads DS erfolgt unterschiedlich, je nachdem, ob ein gemischt substituiertes Derivat vorliegt oder ein Cellulosederivat, das nur einen Substituenten enthält. Im Fall eines Derivats mit nur einem Substituenten wird das Symbol DS₀ verwendet. Bei allen gemischt substituierten Cellulosederivaten (sog. Mischether bzw. Mischester) beziehen sich Angaben des Substitutionsgrads ausschließlich auf den voluminösen Substituenten. In diesem Fall wird

das Symbol DS_F verwendet. Da der Gesamtsubstitutionsgrad bei allen hergestellten Cellulosederivaten durch die Umsetzung mit Cosubstituenten immer 3 betragen soll, kann das Substitutionsverhältnis so eindeutig beschrieben werden. Auf die Kennzeichnung des DS -Werts bezüglich des Cosubstituenten wird dann verzichtet.

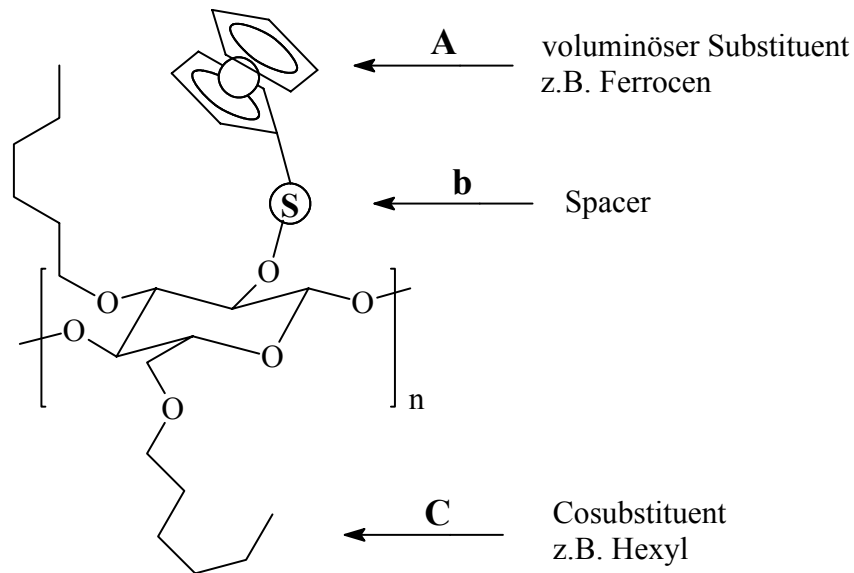


Abbildung 8: Schema für die Nomenklatur am Beispiel eines Celluloseethers

4 Celluloseester

4.1 Übersicht über Veresterungsreaktionen in der Literatur

Die verschiedenen Möglichkeiten, Cellulose unter homogenen Reaktionsbedingungen mit Säurechloriden zu verestern, lassen sich in zwei Grundvarianten einteilen. Die erste Variante besteht darin, Cellulose direkt mit dem Säurechlorid des gewählten Substituenten umzusetzen. Bei der zweiten Variante wird die entsprechende Carbonsäure mit Toluolsulfonylchlorid (TsCl) kombiniert eingesetzt. Umsetzungen mit Mischungen aus Säure und TsCl haben aufgrund der intermediären Säurechloridbildung im Vergleich zu den direkten Verfahren den Vorteil, dass sie auch für Ester von Säuren anwendbar sind, deren Säurechloride z.B. aufgrund ihrer hohen Reaktivität oder geringen Temperaturstabilität nur schwer isolierbar sind [53]. Für die beiden genannten Varianten wurden insgesamt fünf konkrete Syntheserouten ausgewählt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der verwendeten Substituenten und der Reaktionsbedingungen. Im folgenden sollen diese kurz beschrieben werden.

Zu den Synthesemethoden, die die Säurechloride zur Veresterung direkt einsetzen, gehören die Methoden nach Bianchi et al. [54] (besonders geeignet für aliphatische Substituenten), nach Malm et al. (besonders geeignet für aromatische Substituenten) [55] sowie die Methode nach McCormick, die sowohl aliphatische als auch aromatische Substituenten verwendet [13].

Bianchi et al. führen die Veresterung der Cellulose bei 0 °C mit regenerierter Cellulose in DMAc/LiCl durch. Unabhängig von der eingesetzten Menge an Säurechlorid, die zwischen 0,4 und 8,9 Äquivalenten pro mol AHG lag, erreichten Bianchi et al. einen maximalen Substitutionsgrad von 1,76. Das bedeutet, dass lediglich 20% des Reagenz umgesetzt wurden. Der Rest ging durch Hydrolyse und andere Nebenreaktionen verloren. Der Wert ist unerwartet gering. Dies könnte seine Ursache in der Berechnung von DS_0 haben, für die folgende Formel verwendet wird:

$$DS_0 = \frac{w_{CEP} - w_{CE}}{(M_R - 1)n_{CE}} \quad \text{Gleichung 1}$$

Dabei steht w_{CEP} für die Masse des erhaltenen Produkts, w_{CE} für die Masse der eingesetzten Cellulose; n_{CE} gibt an, wie viel mol AHG vorhanden sind. M_R ist das Molekulargewicht des Substituenten. Nach der Aufbereitung ist w_{CEP} der gereinigten Substanz bekannt, von n_{CE} und w_{CE} die Einwaagedaten. Berücksichtigt man nun, dass w_{CEP} durch Abbau während der Reaktion

oder unvollständige Aufarbeitung einer Ausbeute von unter 100% entspricht, wird deutlich, dass die so berechneten DS_0 -Werte scheinbar geringer sind als die tatsächlich vorliegenden. Die Größenordnung einer solchen Abweichung ist jedoch nicht eindeutig feststellbar. Trotz dieser Unsicherheit bezüglich der erzielbaren DS_0 -Werte wird die Synthese nach Bianchi in der vorliegenden Arbeit getestet.

Bei der Vorschrift von Malm dient Pyridin als Reaktionsmedium, das mit 1,4-Dioxan verdünnt wird. Als Ausgangsmaterial verwendet man Celluloseacetat, das zuvor durch Deacetylierung zu Cellulose umgesetzt und danach ausgefällt wird. Der Feststoffgehalt an Cellulose im Reaktionsgemisch beträgt nach erfolgter Zugabe aller Reagenzien ca. 6%. Malm stellte fest, dass der molare Anteil an Pyridin im Reaktionsmedium für optimale Ausbeuten nur wenig über dem der verwendeten Säurechloridmenge liegen sollte. Geringere Pyridinanteile führen zu Abbaureaktionen am Cellulosemolekül, zu hohe Anteile können geringe DS_0 -Werte verursachen. Nachteil dieser Syntheseführung ist, dass die Cellulose zu Reaktionsbeginn suspendiert vorliegt. Damit genügt sie nicht den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gestellten Anforderungen und wird nicht getestet.

McCormick führt die Veresterung der Cellulose in DMAc/LiCl durch. Zunächst wird die Cellulose in einer 9%igen Lösung von LiCl in DMAc bei 100 °C gelöst und nach 1h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Reaktion wird Pyridin als Base in dreifachem Überschuss, bezogen auf die Hydroxylfunktionen, vorlegt und anschließend ebensoviel Säurechlorid zugegeben. Bei Ausbeuten an Cellulosederivaten um 95% sind z.B. bei Acetaten, Benzoaten und Butyraten DS_0 -Werte von 2,4 bis 2,8 erzielbar; bei Oktanoaten erreicht man Substitutionsgrade um 2,2.

In einem alternativen Löseverfahren nach Camacho Gómez [56] wird die Cellulose zunächst bei 150 °C in DMAc suspendiert. Anschließend lässt man auf 100 °C abkühlen und gibt ca. 5-7 Gew.% LiCl zu. Nach langsamem Abkühlen liegt bei Raumtemperatur eine klare, hochviskose Celluloselösung vor, die analog zu dem Verfahren nach McCormick verestert wird.

Zu den Syntheseverfahren, die auf die insitu-Säurechloridbildung durch den Einsatz einer Kombination aus freier Carbonsäure und Toluolsulfonylchlorid (TsCl) zurückgreifen, gehören die Verfahren nach Shimizu et al. [53] und nach Sealey et al. [57].

Shimizu gelangen bei der Einführung von Benzoylsubstituenten in die Cellulose DS_0 -Werte von 2,7 bis 2,95; bei Methyl- und Methoxysubstitution am Aromaten wurden DS_0 -Werte von 2,4 bis 2,7 erzielt. Als Reaktionsmedium bei dieser Syntheseführung dient Pyridin, so dass bei diesem

Verfahren vorbehandelte Cellulose eingesetzt werden muss. Daher wurde dieses Verfahren hier nicht getestet.

Auch Sealey arbeitet bei aliphatischen Substituenten mit einer Kombination aus TsCl und Säure als Reagenz in DMAc/LiCl [57]. Mit 3 Äquivalenten Pyridin pro Äquivalent TsCl und je 2 Äquivalenten Säure und TsCl pro OH-Funktionalität der Cellulose erzielt man bei Substituentenkettengängen von C₁₂-C₂₀ DS₀-Werte von 2,8 bis 2,9. Die Reaktionen werden bei 50 °C durchgeführt, da bei höheren Temperaturen Abbaureaktionen am Celluloserückgrat beobachtet wurden. Sealey beschreibt damit für langkettige Substituenten deutlich höhere DS₀-Werte als McCormick.

Eine abschließende Wertung der Anwendbarkeit der Verfahren von Sealey und McCormick auf die vorliegende Fragestellung ist an Hand der Literaturdaten nicht möglich. Beide Verfahren wurden daher in der vorliegenden Arbeit experimentell geprüft und bewertet.

4.2 Synthesen von Modellestern zur Auswahl des optimalen Syntheseverfahrens

Zunächst wurden ausgewählte Beispiele der oben beschriebenen Synthesen mit kommerziell erhältlichen Alkyl- und Arylsubstituenten durchgeführt, um ihre Eignung für die vorliegende Fragestellung zu überprüfen. Von den beschriebenen Syntheseverfahren kamen die Syntheseführungen nach Bianchi, McCormick (Verwendung der Säurechloride) sowie nach Sealey (Verwendung von Carbonsäure/TsCl) in die engere Prüfung. Für die Beurteilung der Synthesen wurden auch eigene Vorversuche [58] für das Verfahren nach McCormick berücksichtigt. Als Reaktionspartner wurden Acetylchlorid, 1-Adamantylcarbonsäurechlorid, Octansäurechlorid (Caprylsäurechlorid) und Benzoesäurechlorid bzw. deren freie Carbonsäuren eingesetzt (Abbildung 9). Mit der getroffenen Auswahl an Substituenten sollte auch der mögliche Einfluss des sterischen Anspruchs eines Substituenten auf Umsatz und Ausbeuten untersucht werden. Zudem können mit Hilfe der erhaltenen Referenzproben später kettenversteifende Effekte in den Zielpolymeren detaillierter diskutiert werden.

Um Abbaureaktionen während der Synthesen zu vermeiden, wurden alle unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Es zeigte sich nämlich, dass bei Synthesen ohne Schutzgas der Polymerisationsgrad der Cellulose bis auf ein Viertel des ursprünglichen Werts abnahm [59]. Für die Herstellung der Celluloselösungen wurde für die folgenden Versuche ausschließlich das Verfahren von Camacho Gómez verwendet, um für alle Synthesen einheitliche Celluloselösungen einsetzen zu können. Die hier verwendeten hohen Temperaturen zum

Auflösen von Cellulose in DMAc/LiCl können einerseits zwar zu leichten Abbaureaktionen führen. Andererseits aber erscheinen sie notwendig, da tiefere Temperaturen nur beim Lösen von vorbehandelter und aktivierter Cellulose ausreichen [60] und auf derartige Vorbehandlungen im Rahmen dieser Arbeit bewusst verzichtet werden sollte.

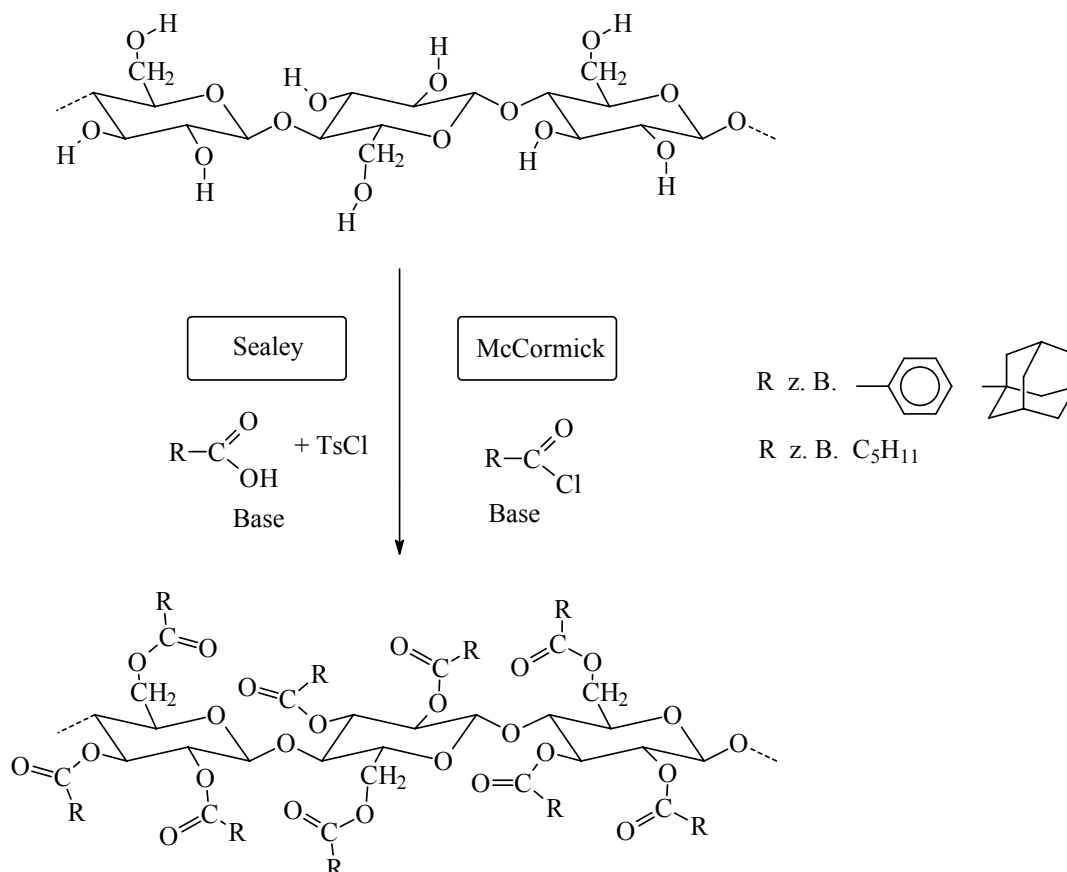


Abbildung 9: Reaktionsschema zur Herstellung von Referenzcellulosen mit aliphatischen und aromatischen Substituenten.

Wurde zur Veresterung nach dem Verfahren von Bianchi vorgegangen, erhielt man nach der Aufarbeitung nur sehr schlecht lösliche, kaum charakterisierbare Produkte. Die geringe Löslichkeit ist vermutlich auf unvollständige Veresterung der Cellulose zurückzuführen. Offensichtlich spielt hier die niedrige Reaktionstemperatur von nur $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ beim Einsatz unvorbehandelter Cellulose eine besonders große Rolle. Auch durch breite Variation der Reaktionszeit konnte keine Verbesserung der Löslichkeit der Produkte erzielt werden. Von weiteren Synthesen nach der Vorschrift von Bianchi wurde daher im folgenden abgesehen und nur die Synthesen nach McCormick und Sealey weiter getestet.

Bei der Synthese nach McCormick, die aus der direkten Umsetzung von Cellulose mit den Säurechloriden besteht, wurden einige Reaktionsparameter verändert, um deren Einfluss auf Ausbeute und DS_0 zu überprüfen. Zum einen wurde die Reaktionszeit zwischen 6 und 24

Stunden (**4-Cp-es**: 24 h; **8-Cp-es**: 6 h) variiert. Zum anderen wurde getestet, ob die Art der Reagenzienzugabe in einem oder mehreren Schritten über die Reaktionszeit hinweg Ausbeute und DS_0 beeinflusst. Die Reagenzienzugabe erfolgte in vier Schritten (**4-Cp-es**: 4 Dosierungen), in drei Schritten (**8-Cp-es**: 3 Dosierungen) oder in einem Schritt durch langsames Zutropfen (alle übrigen Proben). Von der unterschiedlichen Reaktionsführung wurde vor allem ein Einfluss auf Abbau- bzw. Nebenreaktionen erwartet. Die eingesetzten Äquivalente an Base bzw. Reagenz indes waren bei allen Proben mit je 3 Äquivalenten pro Hydroxylfunktion identisch.

Die Syntheseführung nach Sealey, die unter Verwendung von Carbonsäure und TsCl erfolgt, wurde mit Benzoesäure als aromatischem und Laurinsäure als langkettig-aliphatischem Substituenten durchgeführt. Dazu wurden 2 Äquivalente Carbonsäure pro OH-Funktion der Cellulose und 1,1 Äquivalente TsCl pro Äquivalent Carbonsäure sowie 3 Äquivalente Base pro Äquivalent TsCl eingesetzt. Nur bei einem Versuch (**6-La-es**) wurden 2 Äquivalente TsCl bezüglich der Carbonsäure eingesetzt, um eine eventuelle Auswirkung des Überschusses auf Ausbeute oder DS_0 -Wert zu prüfen. Für beide Syntheseverfahren fasst Tabelle 1 die einzelnen Versuche und deren Ergebnisse zusammen.

Tabelle 1: Synthesergebnisse der Modellcellulosen im Vergleich.

Derivat	Methode	Rkt.dauer	DS_0	DS_0 (Lit.)
<u>1-Bz-es</u>	McCormick	24 h	2,5	2,8 [13]
<u>2-Ac-es</u>	McCormick	20 h	2,9	2,4 [13]
<u>3-Bz-es</u>	Sealey	24 h	n.b.	k.V.
<u>4-Cp-es</u>	McCormick	24 h	2,8	2,8 [13]
<u>5-Ad-es</u>	McCormick	3 d	2,6	2,6 [58]
<u>6-La-es</u>	Sealey	24 h	< 2,5	2,9 [57]
<u>7-La-es</u>	McCormick	18 h	n.b.	3 [55]
<u>8-Cp-es</u>	McCormick	6 h	2,6	2,8 [13]

nb: nicht bestimmbar; kV: kein Vergleichswert; DS_0 -Vergleichswerte und Verweis auf die jeweilige Literaturstelle.

Die Reaktionsmischungen, die während aller Umsetzungen mit als solchen eingesetzten Säurechloriden entstanden, waren während der gesamten Reaktionszeit homogen. Die ausgefällten Produkte wiesen jedoch, abhängig vom eingesetzten Reagenz und somit dem

eingebrachten Substituenten, nach dem Ausfällen und der Aufarbeitung deutlich unterschiedliche Eigenschaften auf. Von den Acetylcellulosen waren sowohl die Rohprodukte als auch die aufbereiteten Produkte nahezu vollständig wieder löslich. Versuche mit Adamantan-carbonsäurechlorid (**5-Ad-es**) führten zu einem relativ großen Anteil an schwer löslichem Produkt, das in der ^1H -NMR-Analyse kaum sichtbare Cellulosesignale aufwies. Der in der Literatur [58] angegebene DS_0 -Wert von 2,6 konnte nur mit schlechten Ausbeuten reproduziert werden.

Diese Löslichkeitsprobleme zeigten auch die Produkte, die durch die Umsetzung von Caprylsäurechlorid mit Cellulose erhalten wurden. Beispielhaft zeigt Abbildung 10 das ^1H -NMR-Spektrum der Caprylcellulose (**4-Cp-es**). Die Signale der Cellulose-Protonen treten hier bei einer chemischen Verschiebung zwischen 3 und 5 ppm auf. Die α -ständigen Substituentenprotonen 2' absorbieren aufgrund der Anbindung an entweder eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylfunktion bei unterschiedlichen Resonanzfrequenzen und man beobachtet zwei verschiedenen Signallagen. Generell ist festzustellen, dass die Cellulosesignale im Vergleich zu den Signalen im Alkylbereich nur schwach erkennbar sind. Dies steht im Einklang mit der im Vergleich zu den Celluloseprotonen größeren Zahl an Alkylprotonen. Dies deutet auf einen hohen Substitutionsgrad hin. Allerdings zeigten die Cellulose-Protonen dennoch viele verschiedene Einzelsignale. Dies deutet auf die Entstehung eines sehr uneinheitlichen Substitutionsmusters und einer nicht ganz vollständigen Substitution hin.

Celluloseester, die nach dem Verfahren von Sealey hergestellt wurden, wiesen im Vergleich zu den nach McCormick hergestellten Estern noch etwas geringere DS_0 -Werte auf. Zum Teil ließen sich deren DS_0 -Werte aus den ^1H -NMR-Spektren aufgrund ihrer geringen Löslichkeit nicht einmal abschätzen. Die ^1H -NMR-Spektren der im System Laurinsäure/TsCl veresterten Cellulose (**6-La-es**) zeigten oft eine starke Aufspaltung der Signale. Diese ließen sich in Folge dessen nicht präzise zuordnen, da man von einer unregelmäßigen Substitution ausgehen kann. Die Vergleichswerte aus der Literatur konnten mit den hier vorgestellten Derivaten nicht in der gewünschten Qualität reproduziert werden.

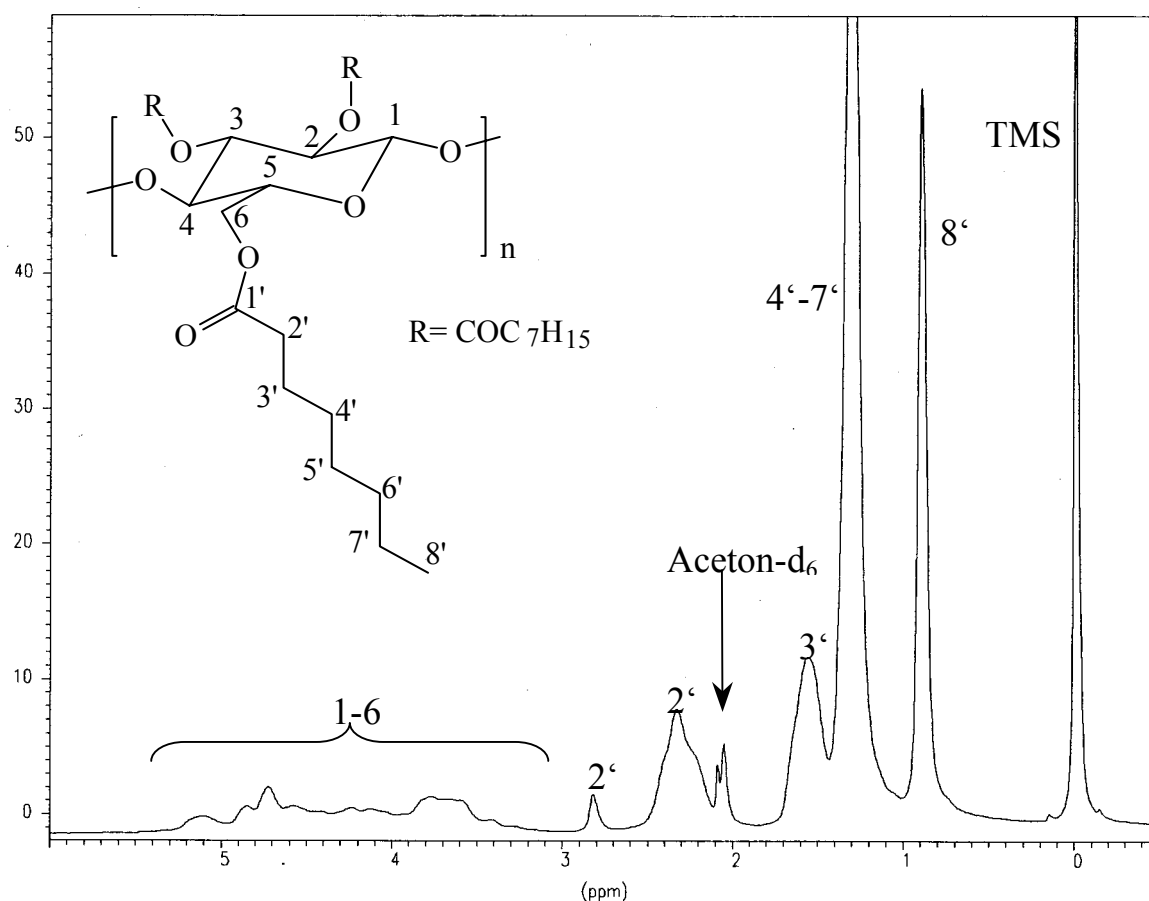


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektrum der mit Caprylsäurechlorid veresterten Cellulose **4-Cp-es**, aufgenommen in Aceton-d_6 bei Raumtemperatur.

Die Ergebnisse der in der Literatur beschriebenen Versuche sowie der eigenen Voruntersuchungen [58] sprechen insgesamt für die Syntheseführung nach McCormick als Methode der Wahl für die hier anstehende Aufgabe. Bereits in den Vorversuchen konnten z.B. Acetyl- und Benzoylester sowie auch gemischt substituierte Ester in Ausbeuten zwischen 60 und 90% synthetisiert werden [58]. Die erzielten DS_0 -Werte liegen zwischen 2,5 und 2,9. Auch im Rahmen dieser Arbeit wiesen Produkte, die mit Säurechloriden nach dem Verfahren von McCormick hergestellt wurden, bessere Ausbeuten und höhere DS_0 -Werte auf, als die Produkte, die mit Carbonsäure/ TsCl nach dem Verfahren von Sealey hergestellt wurden. Die folgenden Versuche beschränkten sich daher auf das Verfahren nach McCormick.

Hinsichtlich des Ziels, Cellulosederivate mit variablen Anteilen an zwei unterschiedlichen Substituenten darzustellen, musste ein Verfahren gefunden werden, das zunächst die partielle, jedoch gleichmäßige Veresterung der Cellulose mit einem voluminösen Substituenten und anschließend die vollständige Veresterung der verbliebenen Hydroxylfunktionen mit einem

aliphatischen Carbonsäurechlorid erlaubt. Dieses zweistufige Vorgehen wurde ausgewählt, damit der voluminöse und damit vermutlich weniger reaktive Substituent ohne zusätzliche Beeinflussung durch weitere Reagenzien mit den Hydroxylfunktionen der Cellulose reagieren konnte.

Zunächst wurden orientierende Versuche durchgeführt, die zeigen sollten, ob diese sequenzielle Umsetzung mit zwei verschiedenen Säurechloriden unter jeweils denselben Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann und ob sie zu vergleichbaren Ergebnissen führt, wie sie bei der Veresterung mit nur einem Säurechlorid erhalten wurden. Dazu wurde Adamantylcarbonsäurechlorid mit Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid kombiniert. Konkret wurde in den Vorversuchen zunächst die vorgesehene Menge Adamantylcarbonsäurechlorid in zwei Portionen zur Celluloselösung gegeben, danach die Lösung des zweiten Reagenzes in ebenfalls zwei Portionen. Nach jedem der insgesamt vier Dosierungsschritte wurde der Reaktionsmischung eine Probe entnommen und auf Fällbarkeit und Löslichkeit des Produkts geprüft. Tabelle 2 fasst diese Reaktionen und ihre jeweiligen Bedingungen zusammen. Die vierstellige Indizierung der Probe gibt an, in welcher Reihenfolge die Reagenzien zudosiert wurden (A: Acetyl-, B: Benzoyl-, D: Adamantylcarbonsäurechlorid). Nach beendeter Umsetzung wurden die Celluloseester durch Eingießen in Methanol oder Methanol/Wasser-Mischungen ausgefällt, getrocknet und durch Lösen in Chloroform und nochmaliges Fällern aufbereitet.

Tabelle 2: Zusammenfassung der orientierenden Cellulosederivatisierungen unter Verwendung von zwei verschiedenen Substituenten

Derivat	Rkt.zeit	Sequenzen	Äquivalente Säure / OH	Verhältnis der Äquivalente pro OH
<u>9-DA-es</u>	6h	DDAA	3,4	D : A = 1 : 3,25
		DAAA	3,2	D : A = 1 : 3,72
<u>10-BA-es</u>	24h	BBBA	2,9	B : A = 2,27 : 1
<u>11-BA-es</u>	7d	BBBB	3,14	-
		BBAA	2,4	B : A = 7,7 : 1

Die partiell substituierten Zwischenprodukte, z.B. DD und DDA, wurden als pulvrige Substanzen erhalten. Sie wiesen bei Löslichkeitsversuchen in Tetrachlorethan erhebliche Anteile unlöslicher, gelartiger Partikel auf. Die vollständig umgesetzten Cellulosederivate

hingegen, z.B. DDAA, DAAA oder BBAA, waren in Lösungsmitteln wie Acetonitril, THF, Aceton oder Dichlormethan meist gut löslich.

Als Beispiel für einen Celluloseester, der sowohl sterisch anspruchsvolle als auch kleine Substituenten enthält, wird hier der Celluloseester **9-DA-es** herausgegriffen. In diesem Fall erfolgte nach der Zugabe von Adamantylcarbonsäurechlorid die Zugabe von Acetylchlorid. Der Anteil an Adamantylsubstituent wurde in diesem Beispiel mit ca. 25% bewusst niedrig gewählt, um eine sterische Hinderung bei der Anbindung des erstgenannten Substituenten während der Veresterung soweit wie möglich zu vermeiden. Insgesamt wurden für diesen Ansatz 3,4 Äquivalente Säurechlorid pro OH-Funktion eingesetzt, die sich aus 0,8 Äquivalenten Adamantylcarbonylchlorid und 2,6 Äquivalenten Acetylchlorid zusammensetzen. Wie bei den voran gegangenen Umsetzungen mit nur einer Sorte an Säurechlorid war auch diese Reaktionsmischung während der gesamten Reaktionszeit homogen und klar. Das Polymer wurde durch Ausfällen in Methanol/Wasser isoliert und durch Umfällen gereinigt. Es blieb ein in Tetrachlorethan gut lösliches, leicht gelbliches und sehr sprödes Produkt zurück.

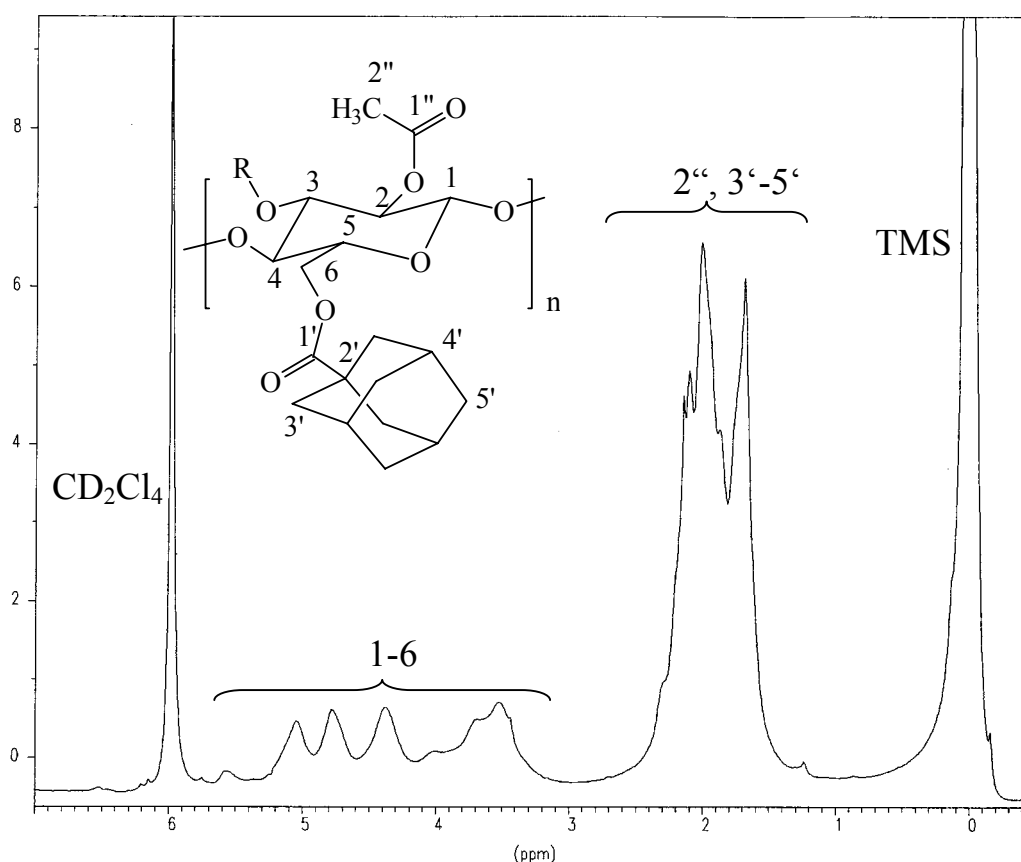


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum des Esters **9-DA-es** (DDAA), aufgenommen bei Raumtemperatur in Tetrachlorethan- d_2 (R= Adamantyl- bzw. Acetylrest).

Abbildung 11 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Esters **9-DA-es**. Im Bereich zwischen 3 und 5,5 ppm erkennt man drei diskrete sowie eine breite Absorption der Celluloseprotonen, was für eine vergleichsweise gleichmäßige Substitution aller OH-Gruppen spricht. Die aliphatischen Absorptionen der zwei verschiedenen Estergruppen sind im ^1H -NMR-Spektrum als breite Absorption im Bereich von 1,5-2,4 ppm sichtbar. Die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Protonen der Acetylgruppen liegen bei 2,13 ppm (Substituent gebunden an C6), 2,01 ppm (gebunden an C2) und 1,96 ppm (gebunden an C3) [61]. Sie überlagern vollständig die Resonanzen des Adamantylrests, die zwischen 1,72 ppm und 2,01 ppm liegen. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 12) lassen sich Resonanzen im aliphatischen Signalbereich den Adamantyl- und den Acetylgruppen zuordnen.

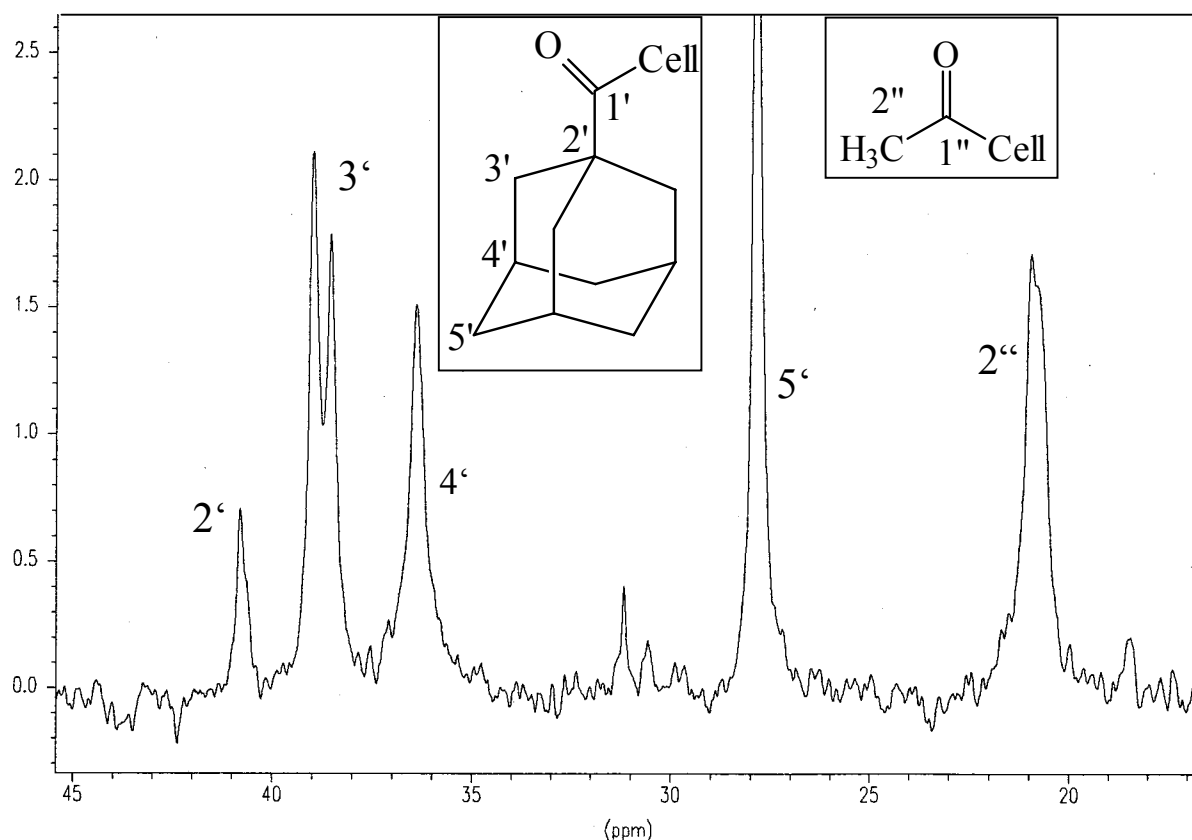


Abbildung 12: Ausschnitt aus einem ^{13}C -NMR-Spektrum des Celluloseesters **9-DA-es**, der durch Umsetzung der Cellulose mit Adamantylcarbonylchlorid und Acetylchlorid erhalten wurde.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der mit zwei unterschiedlichen Substituenten versehenen und gereinigten Cellulosederivate belegen nicht in allen Fällen eine vollständige bzw. nahezu vollständige Substitution der Cellulose-OH-Gruppen. **11-BA-es**, erhalten mit der Zugabesequenz BBAA, ergab lediglich gut quellbare, jedoch keine löslichen Fraktionen, obwohl der analoge Versuch **10-BA-es** zu löslichen Produktanteilen führte. Folglich war auch hier keine

vollständige NMR-Analytik möglich. Vermutlich liegen hier, wie auch bei den mit nur einem Substituenten umgesetzten Proben, teilweise freie OH-Funktionalitäten vor, die die Löslichkeit der Produkte in organischen Medien beeinträchtigen.

Diese Versuche zeigen, dass ein sehr hoher Überschuss an Säurechlorid zur vollständigen Umsetzung der Cellulose-Hydroxylfunktionen nötig ist. Der in der Literatur [54] angegebene Wert von zwei Äquivalenten Reagenz pro OH-Funktion zur vollständigen Umsetzung aller Hydroxylfunktionen erwies sich bei vielen Versuchen als zu gering. Mit drei Äquivalenten pro OH-Funktion sind deutlich bessere Ausbeuten und DS_0 -Werte erzielbar, wie es auch die Versuche der mit nur einem Säurechlorid umgesetzten Cellulose zeigen. Festzuhalten ist jedoch, dass bei den meisten Reaktionen ein geringer Teil der zunächst gefällten Cellulosederivate nach ihrer Isolierung in keinem der getesteten Lösungsmittel mehr gelöst werden konnten. Damit waren die Ausbeuten bei den wenigsten der so isolierten Celluloseestern quantitativ. Ester, die mit weniger als 3 Äquivalenten Reagenz pro OH-Funktion synthetisiert wurden, waren für weitere Untersuchungen nicht zugänglich, da sie nach einmaliger Isolierung nicht wieder in Lösung gebracht werden konnten.

Im Fall der hier dargestellten Polymere sind neben den voluminösen und somit lediglich kettenversteifenden Substituenten auch lange aliphatische Seitenketten in den Celluloseestern zugegen, die nach vorliegenden Erfahrungen eine ausreichende Löslichkeit von potentiell versteiften Polymeren sicherstellen sollten. Unlöslichkeit auf Grund von Kettensteifigkeit ist somit unwahrscheinlich. Eine Vernetzung der Celluloseketten ist ebenfalls unwahrscheinlich, da die Reagenzien selbst dafür keine Ansatzpunkte bieten. Die unvollständige Umsetzung hingegen kann die unlöslichen Anteile erklären. Bei den schwerlöslichen Anteilen handelt es sich um teilveresterte Cellulose, die zwar unter den Reaktionsbedingungen in Lösung bleibt, einmal ausgefällt jedoch nicht wieder in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Fraglich ist in diesem Zusammenhang aber, aus welchem Grund Reste an unsubstituierten OH-Gruppen zurückbleiben, obwohl in diesen Fällen der nötige Überschuss an Säurechlorid bzw. Säure/TsCl vorlag. Auch ein nochmals erhöhter Überschuss an aliphatischen Säurechloriden konnte das Auftreten der unlöslichen Produktfraktionen nicht unterbinden. Als Grund für die Unlöslichkeit der Produkte könnte auch eine unvollständige Auflösung der Cellulose im gewählten System DMAc/LiCl in Betracht gezogen werden. Da nicht vorbehandelte Cellulose verwendet wurde, können auch nach dem Lösungsvorgang noch kristalline bzw. aggregierte Bereiche zurück bleiben. Diese sind den Säurechloriden nicht zugänglich und setzen dadurch die Löslichkeit der

Produkte herab. Von Morgenstern und Kammer wird diskutiert, dass Lösungen von Cellulose auch nach deren vorangegangener Aktivierung nicht zwingend molekulardispers vorliegen. Sie weisen auf Aggregate vom Typ der „fringed micelles“ hin, die auch in Lösung stabil bleiben [62]. Kristalline Domänen aus Celluloseketten bilden in Lösung einen zylindrischen Kern, der an den Rändern in sphärische Coronas gelöster und frei beweglicher Kettensegmente ausläuft.

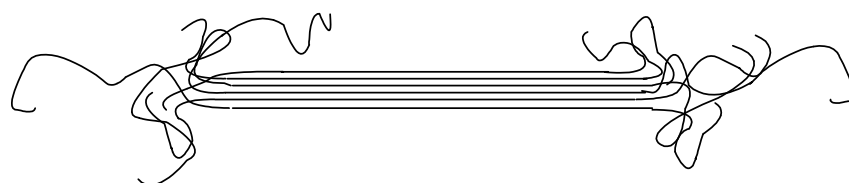


Abbildung 13: Schematische Darstellung von „fringed micelles“ nach Morgenstern und Kammer [62].

Mit letzter Sicherheit konnten die Gründe für das Auftreten der unlöslichen Bestandteile jedoch nicht ermittelt werden. Da dennoch der größere Teil der erhaltenen Celluloseester gut löslich war und zudem die erforderliche Mindestmenge an Reagenz für eine vollständige Veresterung festgelegt worden war, wurden anschließend die so erarbeiteten Reaktionsbedingungen auf die Synthese von Ligand- und Metallkomplex-substituierten Cellulosederivaten übertragen.

Zusammenfassung

Durch die Syntheseführung von McCormick, nach der die Cellulose mit Säurechloriden verestert wird, konnten Cellulosederivate erhalten werden, die bezüglich der Ausbeuten und der erzielbaren DS_0 -Werte insgesamt bessere Ergebnisse aufwiesen als die nach der Variante von Sealey erhaltenen Produkte. Alle weiteren Veresterungen werden sich daher auf die Vorschrift nach McCormick konzentrieren. Der Anteil unlöslicher Produktfraktionen liegt hier üblicherweise unter ca. 30-40%. Die Reaktionen lassen somit für die geplanten Umsetzungen mit Metallkomplexen ausreichend hohe Ausbeuten erwarten, um die Eigenschaften der Cellulosederivate in Lösung zu untersuchen. In den bisher erhaltenen Modellcellulosederivaten liegen jedoch offensichtlich nach wie vor wechselnde Anteile freier Hydroxylgruppen vor, die über Wasserstoff-Brückenbindungen aggregiert sein können und so die Untersuchungen der Produkte in Lösung beeinträchtigen könnten.

Die Tatsache, dass keine höheren DS_0 -Werte erzielt werden konnten, könnte ein Hinweis auf eine zu große sterische Wechselwirkung zwischen den Substituenten sein, die mit zunehmendem Substitutionsgrad die Veresterung weiterer Hydroxylfunktionen behindert.

Andererseits konnten aber bei der Umsetzung von Adamantylcarbonsäurechlorid mit Cellulose DS_0 -Werte von 2,4 erzielt werden, also Werte größer als 2. Das bedeutet, dass zumindest ein Teil der Anhydroglucoseeinheiten vollständig substituiert wurde und die Adamantylreste prinzipiell trotz ihres sterischen Anspruchs zu dritt um eine einzelne AHG angeordnet werden können. Möglicherweise kann die Verlängerung der Reaktionszeit bei zukünftigen Reaktionen ein entscheidender Faktor für die vollständige Veresterung sein. Hier wird jedoch darauf verzichtet, um den Abbau des Cellulosegrundgerüsts einzuschränken. Mit langkettigen aliphatischen Substituenten konnten mit der Syntheseführung nach McCormick Celluloseester mit DS_0 -Werten nahe 3 erhalten werden. Hier zeigte sich keine Beeinflussung des erzielbaren DS_0 durch die Kettenlänge [57]. In diesem Fall treten offensichtlich keine sterischen Wechselwirkungen zwischen Reagenzien und Substituenten während der Reaktion auf.

Als Ergebnis dieser Voruntersuchungen wurde festgelegt, für die geplanten Umsetzungen mit Ferrocenderivaten das Syntheseverfahren nach McCormick und langkettigen, aliphatischen Säurechloriden als Cosubstituenten zur Löslichkeitsvermittlung und vollständigen Veresterung der Cellulose einzusetzen.

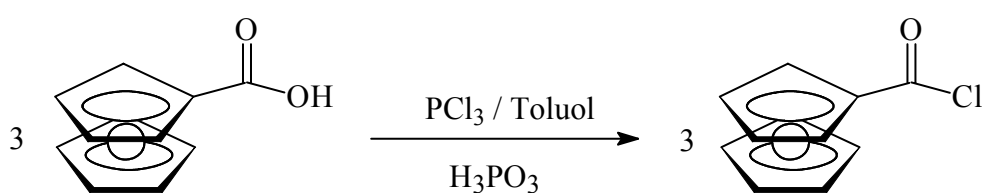
4.3 Synthese von Ferrocencarbonsäurechlorid

Als ungeladener, voluminöser Metallkomplex für die Umsetzungen mit der Cellulose gemäß der direkten Route A (Abbildung 7, S. 14) wurde Ferrocen ausgewählt. Als einfachstes Reagenz bietet sich Ferrocencarbonsäurechlorid an. Dieses ist direkt aus der käuflichen Ferrocencarbonsäure zugänglich. Nach einer Vorschrift von Knobloch und Rauscher [63] wurde die Ferrocencarbonsäure mit Oxalsäuredichlorid in das Carbonsäurechlorid überführt. Durch Extraktion der Reaktionslösung mit Hexan erhält man das Säurechlorid in Ausbeuten von bis zu 60%.

Das so hergestellte Säurechlorid wurde in Vorversuchen [58] zur Veresterung von Cellulose in DMAc/LiCl eingesetzt. Die damit durchgeführten Synthesen lieferten jedoch dunkelbraune Cellulosederivate, was für starke Nebenreaktionen des Ferrocens sprach. Da die Produkte darüber hinaus unlöslich waren, war es zunächst nicht möglich, auf analytischem Weg nach Gründen für die Verfärbung zu suchen. Aufgrund der hohen Ferrocenkonzentration am Polymergrundgerüst ist anzunehmen, dass es zu einer partiellen Oxidation des Ferrocens kam und die Produkte aufgrund des partiellen Polyelektrolytcharakters ein völlig verändertes Löslichkeitsverhalten zeigen. Auch ist es möglich, dass das Ferrocencarbonsäurechlorid selbst Nebenreaktionen eingeht, die zur Vernetzung führen.

Daher wurde für die anschließenden Umsetzungen auf die insitu-Darstellung des Säurechlorids gemäß Abbildung 14 zurückgegriffen mit dem Ziel, Lagerzeiten des Ferrocencarbonsäurechlorids zu umgehen und somit Nebenreaktionen weitgehend zu unterdrücken. Zusätzlich sollten mit Hilfe der insitu-Darstellung und der langsamen Zugabe der Säurechloridlösung zur Celluloselösung durch eine Überführungsnadel lokal auftretende höhere Konzentrationen des Reagenz vermieden werden. Zur insitu-Darstellung wird aus Ferrocencarbonsäure unter Stickstoffatmosphäre mit PCl_3 intermediär das Säurechlorid gebildet [64]. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit etwas Toluol verdünnt und zu der Pyridin-haltigen Celluloselösung gegeben.

Abbildung 14: Umsetzung von Ferrocencarbonsäure mit Phosphortrichlorid zu



Ferrocencarbonsäurechlorid [64].

4.4 Veresterung der Cellulose mit Ferrocen-haltigen Säurechloriden

Aufgrund der in Kapitel 4.2 beschriebenen Ergebnisse erschien für die Substitution der OH-Gruppen der Cellulose mit Ferrocenderivaten die Synthese nach McCormick die geeignetere Variante. Um jedoch neben der insitu-Darstellung des Ferrocencarbonsäurechlorids eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung von Nebenreaktionen zu eröffnen, wurde zusätzlich auch noch das Verfahren nach Sealey getestet. Durch die Kombination von Carbonsäure/ TsCl tritt auch hier eine intermediäre Säurechloridbildung auf, die die zuvor vermutete Vernetzung und damit die Löslichkeitsprobleme [58] unterdrücken könnte. Die Durchführung der einzelnen Synthesen wird im folgenden beschrieben.

Zur Syntheseführung nach McCormick wurde in der Celluloselösung zunächst Pyridin oder Triethylamin als Base vorgelegt. Die Menge der eingesetzten Base setzte sich zusammen aus dem Anteil, der für die Veresterung selbst nötig war sowie einem Anteil, der die phosphorige Säure aus der separaten hergestellten Säurechloridlösung abfangen sollte. Um einen unnötigen Verlust an Säurechlorid durch eventuell vorhandene Wasserspuren zu vermeiden, wurde den Celluloselösungen vorab eine geringe Menge an aliphatischem Säurechlorid zugesetzt.

Parallel dazu wurde das Ferrocencarbonsäurechlorid hergestellt. Die für die Reaktion berechnete Menge betrug zunächst maximal 2/3 der benötigten Gesamtmenge an Säurechlorid. Für den restlichen Anteil war Caprylsäurechlorid als Cosubstituent vorgesehen. Damit wurde der Erfahrung Rechnung getragen, dass bei Verwendung von Ferrocencarbonsäurechlorid als alleinigem Substituenten dunkelbraune Reaktionsmischungen und unlösliche Produkte entstanden [58]. Der zur Synthese des Ferrocencarbonsäurechlorids eingesetzte Toluolanteil wurde so gewählt, dass er maximal ca. 1/5 der Gesamt-Lösungsmittelmenge betrug, um eine mögliche Beeinträchtigung der Celluloselöslichkeit während der Veresterung in DMAc zu vermeiden. Anschließend wurde die Lösung des Ferrocencarbonsäurechlorids mit einer Überführungsnadel langsam zur Celluloselösung getropft. Nach einer Reaktionszeit von ca. vier bis sechs Stunden bei Raumtemperatur wurde aliphatisches Carbonsäurechlorid nachdosiert (Abbildung 15). Die Reaktionsmischung wurde während weiterer vier bis acht Stunden gerührt und blieb über die gesamte Reaktionszeit homogen. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und das Polymer durch Fällung in Wasser/MeOH isoliert.

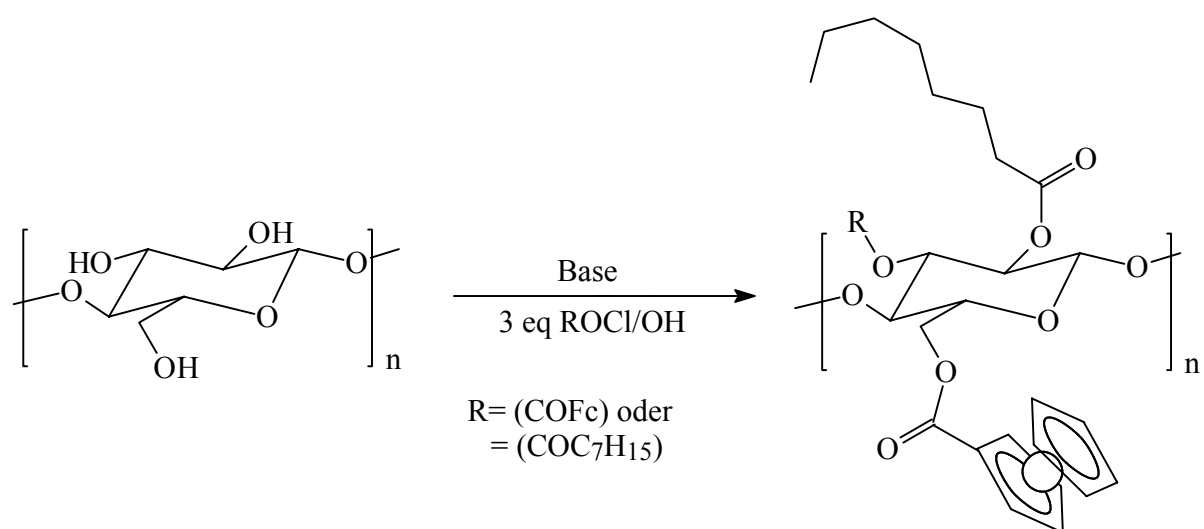


Abbildung 15: Umsetzung von Cellulose in DMAc/LiCl mit Ferrocencarbonsäurechlorid und Caprylsäurechlorid.

Für die Syntheseführung mit Carbonsäure/TsCl nach Sealey wurde in der Celluloselösung zunächst die vorberechnete Menge Pyridin als Base vorgelegt. Danach erfolgte die langsame Zugabe von TsCl und Ferrocencarbonsäure. Auch hier wurde zunächst nur ein geringer Anteil Ferrocenderivat eingesetzt. Nach etwa der Hälfte der Reaktionszeit (je nach Versuch insg. 6-24 Stunden) wurde in einem zweiten Schritt der für eine vollständige Veresterung noch nötige Anteil Caprylsäure/TsCl zugegeben. TsCl wurde durchweg in der 1,2-fachen Menge, bezogen auf die Säure, eingesetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei 25 °C bzw. 50 °C (**18-FL-es**)

gerührt. Auch hier blieben die Reaktionsmischungen während der gesamten Reaktionszeit über homogen und die Cellulosederivate wurden anschließend durch Fällung in Wasser isoliert. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse beider Syntheseverfahren zusammen.

Die Versuchsreihen nach McCormick (**12-FC-es** bis **16-FC-es**) und nach Sealey zeigten, dass sich weder durch Variation der Ferrocen-Äquivalente noch durch Variation der Base spürbare Verbesserungen der Versuchsergebnisse hinsichtlich der Löslichkeit erzielen ließen. Die meist spröden, mitunter aber als transparente Filme vorliegenden Produkte erwiesen sich als unlöslich. Sie quollen in Lösungsmitteln wie DMSO lediglich auf, so dass eine Aufnahme von NMR-Spektren nicht möglich war. Damit konnte auch weder der erforderliche Konstitutionsbeweis für die Produkte erbracht noch nach den Ursachen der auftretenden Unlöslichkeit gesucht werden.

Tabelle 3: Zusammenfassung der Synthesergebnisse der mit Ferrocenyl- und Alkylcarbonsäurechloriden erhaltenen Celluloseester.

Derivat	Äquivalente pro AHG Fc : Cosubstituent	Bedingungen	Reaktionszeit	Produkt
12-FC-es	2,2 : 5	McCormick	24 h	unlösliche spröde Plättchen
13-FC-es	3 : 2,6	McCormick	30 h	sprödes, braunes Pulver, unlöslich
14-FC-es	4 : 2	McCormick	24 h	sprödes Pulver, unlöslich
15-FC-es	1 : 5,5	McCormick	24 h	spröder, schwarzer Film, unlöslich
16-FC-es	1 : 5,5	McCormick, Base NEt ₃	24 h	unlöslicher spröder Film
17-FL-es	0,6 : 4,5	Sealey	8 h	sprödes Pulver, unlöslich
18-FL-es	0,3 : 5	Sealey	6 h	gelbbraunes Pulver, unlöslich

Während der Reaktion gab es keine Hinweise auf Nebenreaktionen oder eine durch starke Kettenversteifung bewirkte Unlöslichkeit, da sich die Reaktionsmischungen zwar etwas dunkler färbten, jedoch homogen blieben. Aus diesem Grund war es überraschend, dass nach Ausfällen und Aufbereiten der Produkte deren Löslichkeit unabhängig vom Syntheseverfahren drastisch reduziert war. Die hier beobachtete Unlöslichkeit war viel stärker ausgeprägt als bei den Voruntersuchungen mit reinen Kohlenwasserstoff-Substituenten. Es muss daher von oxidativen oder vernetzenden Nebenreaktionen des Ferrocens ausgegangen werden. Diese können durch

den pH-Wert der Lösung, Lichteinwirkung, Sauerstoffspuren oder einer Kombination dieser Möglichkeiten hervorgerufen werden.

Um lichtinduzierte Nebenreaktionen auszuschließen, wurden vergleichende Versuche unter Lichtausschluss durchgeführt: Sowohl die Reaktionsmischungen der bei Tageslichteinfall durchgeführten Versuche als auch die dabei erhaltenen Produkte wiesen eine braune Färbung auf. Hingegen waren die Reaktionsmischungen der unter Lichtausschluss durchgeführten Synthesen bei Abbruch der Reaktion deutlich heller. Auch die Produkte wiesen im deutlichen Unterschied zu den vorangegangenen Versuchen nach Ausfällung und Aufarbeitung nur beige Färbungen auf. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der Versuche unter Lichtausschluss.

Tabelle 4: Umsetzungen von Ferrocencarbonsäurechlorid und Caprylsäurechlorid mit Cellulose unter Lichtausschluss.

Derivat	Bedingungen	Äquivalent e pro AHG Ferrocen : Cosubstituent	Produkt
<u>19-FC-es</u>	Base Pyridin, 2d	1,2 : 5,5	löslich
<u>20-FC-es</u>	Base Pyridin, 1 d	2,5: 3,5	unlöslich
<u>21-FC-es</u>	Base NEt_3 , 60 °C, 6 ½ h	1,2 : 5,5	unlöslich

Auch hier war aber der überwiegende Teil der Produkte unlöslich. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie der Wechsel der Base einen negativen Einfluss auf die Löslichkeit haben. Nur ein Derivat (**19-FC-es**), das mit einem geringen Anteil von ca. 22% an Ferrocencarbonsäurechlorid umgesetzt wurde, war nach Ausfällung des Produkts löslich.

Das ^1H -NMR-Spektrum des löslichen Derivats **19-FC-es** (Abbildung 16) zeigt deutlich die Signale der Caprylsubstituenten im Bereich von 0,5 bis 3 ppm. Im Vergleich zu Abbildung 10 fällt auf, dass die Signale von H_2'' zwischen 1,8 und 3 ppm mehr als die erwarteten zwei Signallagen aufweisen. Vielmehr sind sie sehr unregelmäßig aufgespalten. Diese Aufspaltung lässt auf eine unvollständige Reaktion schließen. Die zu erwartenden Ferrocensignale sollten im Bereich von 4,8 bis 4,2 ppm liegen und die Cellulosesignale überlagern. Aus dem Spektrum kann jedoch keine Ferrocensubstitution abgeleitet werden. Die typische Absorption des unsubstituierten Cyclopentadienyl-Rings des Ferrocens (H_5') bei ca. 4,24 ppm ist nicht erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass kaum Ferrocensubstituenten in der Probe enthalten sind.

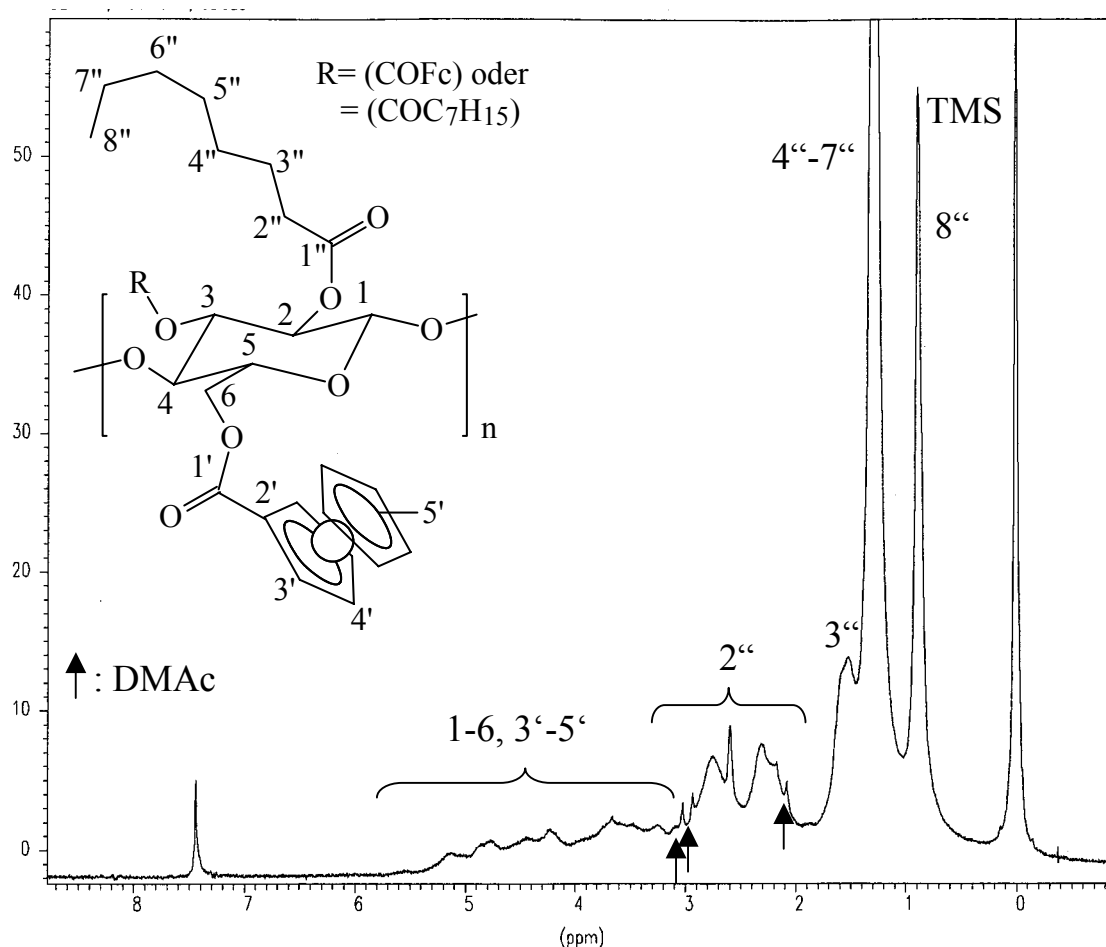


Abbildung 16: ^1H -NMR-Spektrum einer mit Ferrocencarbonsäurechlorid und Caprylsäurechlorid umgesetzten Cellulose, aufgenommen bei Raumtemperatur in CDCl_3 .

Im Vergleich dazu liefert **20-FC-es**, ebenfalls unter Lichtausschluss synthetisiert, mit einem 2,5-fachen molaren Überschuss an Ferrocen ein sehr dunkles, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt. Bleibt man bei einem niedrigen Überschuss Ferrocen, erhöht jedoch die Reaktionstemperatur (**21-FC-es**), erhält man nach der Ausfällung des Polymers ebenfalls keine löslichen Produkte. Somit konnten auch diese Produkte nicht auf die Gründe für die Unlöslichkeit hin untersucht werden.

Die bereits bei den Modellveresterungen diskutierten Befunde legen die Vermutung nahe, dass es trotz der gewählten hohen Überschüsse an Säurechloriden vermutlich nicht zur vollständigen Veresterung aller Cellulosehydroxylgruppen gekommen ist. Die verbleibenden OH-Gruppen sorgen durch Wasserstoff-Brückenbindungen für eine Herabsetzung der Produktlöslichkeit. Darüber hinaus traten im Falle der Veresterungen der Cellulose mit den Ferrocen-Derivaten meist deutliche Farbveränderungen der Mischungen von orange nach dunkelbraun bis schwarz

auf, was auf partielle Oxidation der Ferrocenyl-Reste hindeuten könnte. Insbesondere bei erhöhten Ferrocenkonzentrationen ist ein Einfluss der Reaktionszeit auf die Nebenreaktionen deutlich.

Zusammenfassung

Zahlreiche Versuche unter breiter Variation der Reaktionsbedingungen wurden durchgeführt, um durch Veresterung mit Ferrocencarbonsäurechlorid lösliche Cellulosederivate mit lateralen Ferrocengruppen zu erhalten. Allerdings gelang es leider nicht, Bedingungen für eine so vollständige Veresterung der Cellulose mit Ferrocencarbonsäurechlorid zu finden, dass wohldefinierte und gut lösliche Cellulosederivate für die nachfolgend geplanten Untersuchungen zu den Lösungseigenschaften zugänglich wurden.

Die Möglichkeit, dass die hier erhaltenen Derivate bereits sehr kettensteif sind und aus diesem Grund nicht mehr in Lösung gebracht werden konnten, kommt aufgrund der erwiesenermaßen unvollständigen Substitution mit Ferrocengruppen sowie der stets ebenfalls vorhandenen löslichkeitsvermittelnden Cosubstituenten nicht in Frage. Denkbare Gründe für die deutliche Unlöslichkeit der Ferrocen-haltigen Celluloseester im Vergleich zu den rein aliphatisch substituierten sind zum einen oxidative Nebenreaktionen des Ferrocens; dafür sprechen die sehr dunklen, fast schwarzen Produktfärbungen. Vor allem aber die unvollständige Substitution des Cellulosegrundgerüsts kommt als Erklärung in Frage. Die Effekte können einzeln oder in Kombination für die Unlöslichkeit der Produkte verantwortlich sein. Gerade die unvollständige Substitution kann darauf zurückgeführt werden, dass nicht vorbehandelte und daher nicht aktivierte Cellulose als Edukt eingesetzt wurde. Da eine einfache und wenig aufwändige Syntheseführung Vorbedingung für diese Arbeiten war und der Aktivierungsschritt vermieden werden sollte, bietet die Synthese von Celluloseestern auf den beschriebenen Syntheserouten offensichtlich keine Möglichkeit, wohldefinierte Produkte zu erhalten. Die Uneinheitlichkeit der Resultate und die fehlende Reproduzierbarkeit lassen keine genauen Rückschlüsse auf die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu.

Aus den genannten Gründen wurden weitere Untersuchungen begonnen, um die Derivatisierung der Cellulose mit Chelatliganden und Metallkomplexen über andere Syntheserouten zu realisieren. Als Alternative bot sich die Herstellung von Celluloseethern an. Die Reaktionsbedingungen verlaufen unter anderen pH-Werten, was möglicherweise einen günstigeren Einfluss auf die Reaktionsprodukte haben könnte.

5 Celluloseether

5.1 Allgemeines

Das zweite Syntheseverfahren, das zur Derivatisierung von Cellulose ausgewählt wurde, war die Veretherung. Die Wahl der neuen Substanzklasse war nötig, da durch die Veresterung von Cellulose keine löslichen, Metallkomplex-haltigen Derivate (s. Kapitel 4) hergestellt werden konnten. Auch im Rahmen der Veretherung bestand das Ziel darin, durch die Umsetzung von Cellulose sowohl mit Metallkomplexen als auch mit aliphatischen oder aromatischen Cosubstituenten Serien gemischt substituierter Polymere mit unterschiedlichen Metallkomplexanteilen herzustellen und diese anschließend auf einen möglichen kettenversteifenden Effekt durch die Substitution hin zu untersuchen. Um eine vom Syntheseweg her einfache und wenig aufwändige Methode zu nutzen und gleichzeitig die chemische Einheitlichkeit des Produkts so gut wie möglich zu gewährleisten, wurden zunächst verschiedene Synthesevorschriften für die Veretherung geprüft. Als Ausgangsmaterial für homogene Celluloseethersynthesen kann neben nativer Cellulose auch ein lösliches Cellulosederivat, das Celluloseetriacetat, eingesetzt werden (s. Kapitel 1, Bsp. IV).

Eine bewährte Vorschrift für die Veretherung von nativer Cellulose im komplexierenden Lösungsmittelsystem DMAc/LiCl stammt von Isogai [59]. Die Cellulose wird zunächst, wie von Camacho Gómez beschrieben [56], in DMAc bei 150 °C suspendiert und dann durch Zugabe von LiCl gelöst. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 12,5 mol NaOH pro OH-Funktion der Cellulose und ebensoviel Alkyl- bzw. Benzylhalogenid zugegeben. Die Reaktionstemperatur beträgt 70 - 85 °C und die Reaktionszeit 14 h. Anschließend wird das Polymer durch Extraktion mit Chloroform erhalten und aufbereitet. Es werden Ausbeuten von über 70% mit einem DS_0 -Wert von 2,8 erreicht. Berücksichtigt man die Syntheseergebnisse, die mit unvorbehandelter Cellulose bei den Veresterungen in DMAc/LiCl erzielt wurden (s. Kapitel 4.2 und 4.4), so erschien der erneute Einsatz dieses Lösungsmittelsystems nicht sinnvoll. Daher wurde für die folgenden Ethersynthesen ein alternatives Edukt sowie ein neuer Syntheseweg ausgewählt. Im vorliegenden Fall bietet sich hierzu das Edukt Celluloseetriacetat an, das kommerziell erhältlich ist. Seufert [65] und Kondo [38] beschreiben Syntheserouten zu Celluloseethern, die auf dem in DMSO leicht löslichen Celluloseetriacetat basieren.

Analog zu den Veresterungen sollte auch im Fall der Veretherungen zunächst mit der Synthese persubstituierter Celluloseether zur Syntheseauswahl und -optimierung begonnen werden. Die konkrete Auswahl des Reaktionssystems sollte dabei an Hand von literaturbekannten Celluloseethern erfolgen, für deren Lösungseigenschaften bzw. strukturelle Eigenschaften Bezugswerte existieren, z.B. für Ausbeuten, DS_0 -Werte sowie spektroskopische Daten. Mit Hilfe dieser Daten kann die Eignung der Methoden für die Aufgabenstellung leichter und sicherer bewertet werden. Diese Ether dienen zudem der Bestimmung von Referenzwerten für die Metallkomplex-haltigen Cellulosen, wenn diese im Hinblick auf ihr Verhalten in Lösung analysiert werden. Konkret wurden dazu Hexyl- und Benzylcellulose ausgewählt.

Nach erfolgreichem Verlauf der Modellreaktionen sollte das so identifizierte, beste Syntheseverfahren auf die Umsetzung von Cellulose mit Metallkomplexderivaten und aliphatischen bzw. aromatischen Cosubstituenten übertragen werden. Dazu waren geeignete Metallkomplexe auf Terpyridin- und Ferrocenbasis zu wählen, die gut charakterisierbar und einfach zugänglich sind sowie durch ihre reaktive Gruppe eine zuverlässige Anbindung an die Cellulose ermöglichen sollten.

5.2 Modellsynthesen von Celluloseethern zur Auswahl des Syntheseverfahrens

5.2.1 Literaturbekannte Syntheseverfahren für Celluloseether

Von den verschiedenen Synthesemethoden zur Veretherung von Cellulose triacetat unter Deacetylierung und nachfolgender Umsetzung mit Alkyl- und Benzylhalogeniden wurden die beiden Verfahren nach Kondo und nach Seufert ausgewählt. Die Synthesen erfolgen unter Inertgasatmosphäre, um einen möglichen oxidativen Abbau der Celluloseketten zu vermeiden [66]. In beiden Fällen wird zunächst Cellulose triacetat in DMSO 1 h lang bei 70 °C gelöst. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird zur Spaltung der Acetylfunktionen des Cellulose triacetats ein 12-facher Überschuss (pro OH-Funktion der Cellulose) fein gepulvertes NaOH eingesetzt. Dieses wird 1 h lang in der Reaktionsmischung gerührt. Die genannten Verfahren unterscheiden sich im Folgenden nun sowohl hinsichtlich der Art der Reagenzienzugabe sowie der Reaktionsdauer und -temperatur.

Nach dem Verfahren von Kondo [38] erfolgt die Zugabe von 12 Äquivalenten Alkyl- bzw. Benzylhalogenid langsam in mehreren Schritten über einen Zeitraum von 5 h. Anschließend wird die Reaktionsmischung 20 h lang bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlung auf

Raumtemperatur werden CH_2Cl_2 und H_2O zugegeben und die wässrige Phase wird mehrfach mit CH_2Cl_2 extrahiert. Aus der organischen Phase fällt nach Entfernen des Lösungsmittels das Polymer durch MeOH-Zugabe aus. Die Reinigung erfolgt durch Umfällung.

Nach dem Verfahren von Seufert [65] werden ebenfalls 12 Äquivalente Alkyl- bzw. Benzylhalogenid pro Hydroxylfunktion der Cellulose eingesetzt. Das Reagenz wird jedoch in einem Schritt langsam zugegeben. Anschließend rührt man die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur 8 d lang. Die Aufarbeitung geschieht analog zu Kondo.

Als Nebenprodukte dieser Synthese entstehen Alkyl- bzw. Benzylacetate, Dialkyl- bzw. Dibenzylether sowie Alkohole (z.B. Hexanol), die in der Aufbereitung entfernt werden müssen. Neben der geforderten Vollsubstitution der Cellulose ist dies ein weiterer Grund dafür, dass sehr hohe Überschüsse an Base und Alkyl- bzw. Benzylhalogenid eingesetzt werden müssen. Verschiedene Veröffentlichungen diskutieren, dass auch das intermediär durch Deprotonierung von DMSO entstehende Methylsulfinyl-Carbanion als starke Base an der Veretherung beteiligt ist [67]. Jedoch weist Ciucanu [68] mit Hilfe von Methylierungsreaktionen darauf hin, dass die Reaktion mit Cellulose auch in den Lösungsmitteln DMF oder DMAc mit vergleichbaren Resultaten durchgeführt werden kann. Bei Verwendung von NaH als basischem Reagenz (Hakomori-Methode) stellt er sogar höhere Ausbeuten und sauberere Produkte fest. Mit NaOH als Base erwiesen sich DMF und DMAc als Lösungsmittel jedoch weniger effektiv als DMSO.

5.2.2 Synthesedurchführung

Zunächst sollten persubstituierte Celluloseether mit nur einer Sorte an Substituenten hergestellt werden, um die Eignung der in der Literatur beschriebenen Veretherungsverfahren für die geplante Umsetzung mit Metallkomplexen zu prüfen. Als solche Referenzsysteme wurden Benzylcellulose und Hexylcellulose ausgewählt, für die verschiedene synthetische und analytische Daten in der Literatur beschrieben sind [12, 65]. Durch einen Vergleich mit diesen Bezugswerten sollte eine schnelle und sichere Aussage darüber möglich sein, ob die getesteten Verfahren für die geplanten Umsetzungen geeignet sind oder nicht.

Die nachfolgend beschriebenen Synthesen wurden analog zu den oben beschriebenen Vorschriften nach Seufert bzw. Kondo durchgeführt. Beide Syntheseverfahren lieferten aus der Umsetzung von Cellulosetriacetat mit Benzylchlorid weiße, pulverige Benzylcellulose und

bei Umsetzung mit Hexylbromid gummiartige, leicht gelbliche Hexylcellulose. Die erzielten Ausbeuten an Celluloseethern differierten je nach Herstellungsweg erheblich. Derivate, die mit der Methode nach Kondo hergestellt wurden, waren mit durchschnittlichen Ausbeuten von 62% Benzylcellulose bzw. 60% Hexylcellulose erhältlich. Dagegen wurden mit der Synthese nach Seufert Ausbeuten von durchschnittlich 77% Benzylcellulose bzw. 76% Hexylcellulose erzielt. Bei der Aufarbeitung fiel auf, dass sich Celluloseether, die bei erhöhter Reaktionstemperatur hergestellt wurden, z.T. wesentlich schlechter durch Extraktion abtrennen ließen, als Celluloseether, die bei Raumtemperatur synthetisiert wurden. Die Phasentrennung zwischen CH_2Cl_2 und der wässrigen Phase verlief äußerst langsam und schlecht, sodass hier möglicherweise der Grund für die Ausbeuteverluste zu finden ist. Wodurch die schlechte Phasentrennung im Unterschied zu den bei Raumtemperatur hergestellten Cellulosen zu begründen ist, konnte leider nicht ermittelt werden.

Bei Hexylcellulose lässt sich im Gegensatz zu Benzylcellulose gelegentlich eine leichte Gelierung der Reaktionsmischungen an der Oberfläche beobachten. Diese kann man jedoch durch langsame Reagenzienzugabe sowie hohe Rührgeschwindigkeiten unterdrücken. Bei erhöhten Reaktionstemperaturen wiesen die Reaktionsmischungen in der Regel etwas dunklere Färbungen auf als diejenigen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Nach der Aufarbeitung hatten die Produkte jedoch unabhängig vom Herstellungsweg nur leichte Färbungen. Da bereits Spuren von Nebenprodukten oder Abbaureaktionen Verfärbungen hervorrufen können, müssen diese nicht zwangsläufig auf starken Abbau hinweisen. Deren mögliche Auswirkungen sollen daher erst später diskutiert werden.

Als entscheidend für einen zuverlässigen Ablauf der Reaktion erwies sich die Körnung der verwendeten Base. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Ausbeute, Aufbereitung und Reinheit wurden mit äußerst fein gemahlener NaOH erzielt. Dazu wurde eine elektrische Mühle eingesetzt. Wie Kondo beschreibt, findet mit Spuren von Wasser in der Reaktionsmischung eine Mikro-Solubilisierung der NaOH statt, die die Entstehung der deprotonierten cellulosischen Hydroxylfunktionen begünstigt. Groben Körnungen fehlt die dazu nötige Oberfläche. Zudem können sie sich nicht so fein in der Reaktionsmischung verteilen.

5.2.3 Konstitutionsanalyse

Die Modellcellulosen wurden mit verschiedenen Analysenverfahren untersucht, um die Vollständigkeit der Veretherung sowie ihre Eigenschaften in Lösung zu bestimmen. Zur Strukturbestimmung wurde neben ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen auch die IR-Spektroskopie herangezogen. Diese ist aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit für OH-Gruppen besonders geeignet, um das Vorliegen unsubstituierter OH-Funktionen am Cellulosegrundgerüst zu prüfen.

Das IR-Spektrum von Benzylcellulose (Abbildung 17) zeigt bei ca. $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ die Bande der CH-Valenzschwingungen und bei ca. 2900 cm^{-1} die CH_3 - und CH_2 -Valenzschwingungen des Celluloserückgrats. Die Banden bei ca. 1470 cm^{-1} und 1370 cm^{-1} werden durch CH_3 - und CH_2 -Deformationsschwingungen verursacht. Die breite Bande bei ca. 1100 cm^{-1} resultiert vermutlich aus einer Überlagerung der C-O-C-Streckschwingung zwischen den AHG mit gekoppelten C-O-Schwingungen. Für monosubstituiertes Benzol charakteristisch sind die beiden Banden bei 730 cm^{-1} (C-H-Deformationsschwingung) und 695 cm^{-1} (Ringdeformationsschwingung) [69].

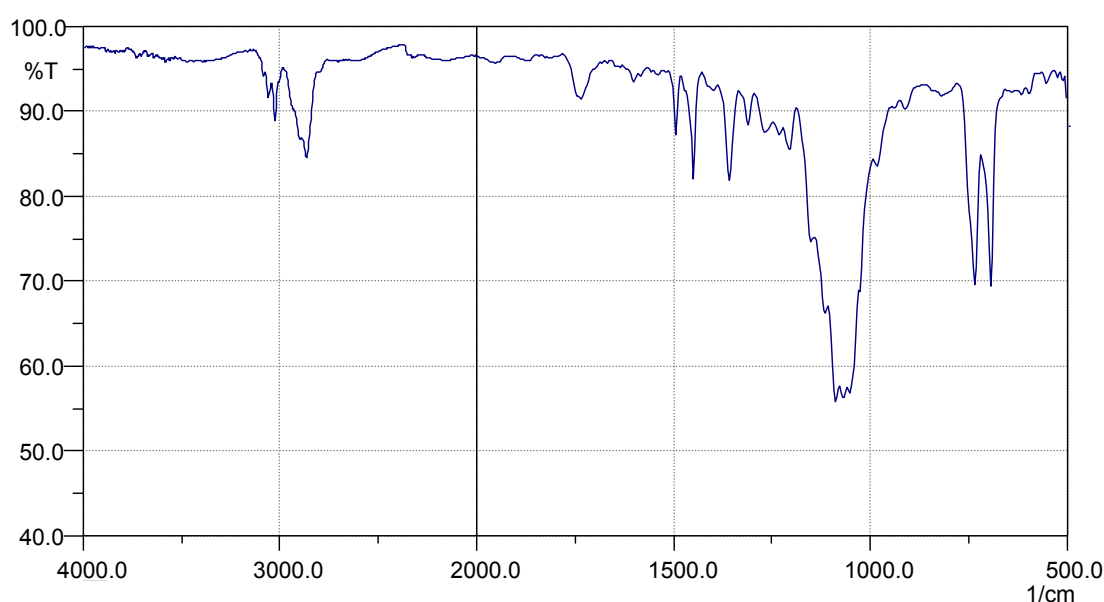


Abbildung 17: IR-Spektrum einer Benzylcellulose (Film aus Chloroform-Lösung hergestellt).

Die IR-Spektren von Benzylcellulose zeigen nach Trocknung keine OH-Streckschwingungsbande mehr im Bereich um 3500 cm^{-1} . Die Spektren von Hexylcellulose zeigen in diesem Bereich jedoch eine schwache Absorption. Diese Bande ist charakteristisch für nicht veretherte Hydroxylfunktionen der Cellulose und somit ein erstes Maß für den erzielten

DS₀-Wert. Da die Absorption jedoch relativ schwach ist, lässt dies den Schluss zu, dass sehr hohe Substitutionsgrade erzielt werden konnten (DS₀ > 2,8 bis 2,9). Auch Wasser kommt als Ursache für die beobachtete Absorption in Frage: So kann mit Hilfe der IR-Spektren die Trocknung der Proben überprüft werden. Es zeigte sich, dass Hexylcellulose aufgrund ihrer gummiartigen Konsistenz schwieriger zu trocknen ist als die fein pulvrige Benzylcellulose. Daher muss die Trocknung der gut zerkleinerten Hexylcellulose bei 40-50 °C im Vakuumofen durchgeführt werden. Ein Verbleiben von Wasserspuren, die ebenfalls zur Absorption bei 3500 cm⁻¹ beitragen, kann dennoch nicht ausgeschlossen werden. Es ist daher anzunehmen, dass auch hier nahezu vollständige Substitution erreicht wurde.

Zur Erhöhung des DS₀-Werts bei zunächst nicht vollständig substituierten Celluloseethern wird von Seufert eine Nachsubstitution der Derivate in THF vorgeschlagen [65]. Dieses Verfahren führte bei den hier vorliegenden Proben jedoch zu keiner Verbesserung. Daher kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die Absorption bei 3500 cm⁻¹ zu einem großen Teil durch die schwierige Trocknung der Proben und somit durch Wasser begründet ist, nicht dagegen durch verbliebene freie Cellulose-Hydroxylgruppen.

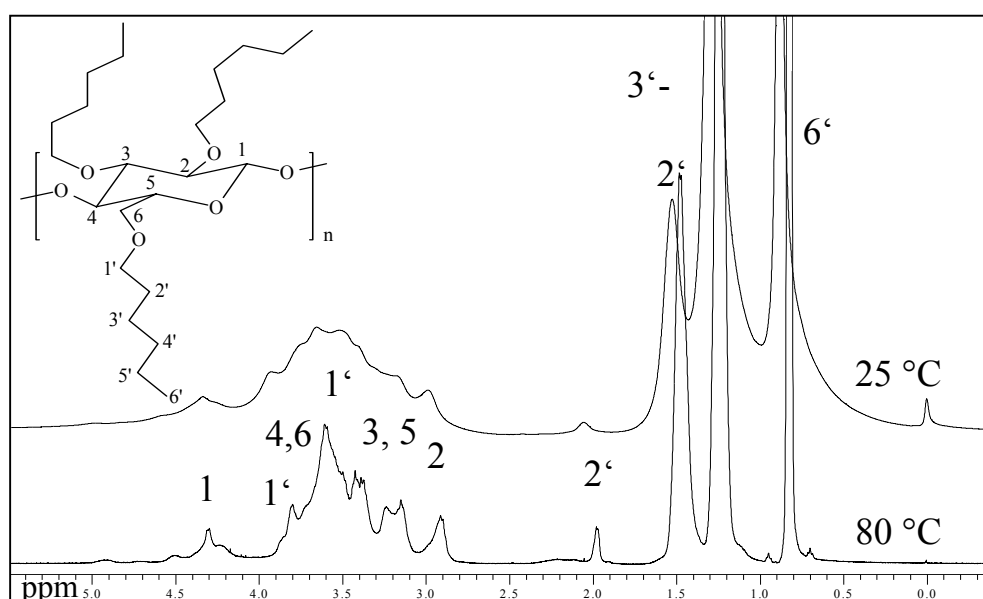


Abbildung 18: ¹H-NMR-Spektren von Hexylcellulose. Oberes Spektrum: aufgenommen in CDCl₃ bei 25 °C; unteres Spektrum aufgen. in C₂Cl₄D₂ bei 80 °C.

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergeben sowohl Benzyl- als auch Hexylcellulosen klar erkennbare und sicher zuzuordnende Signale (vgl. Abbildung 18, Abbildung 19, Kapitel 7). Eine Aufspaltung der Seitengruppen-Signale in 2-, 3-, und 6-Stellung wird für die Protonen in

α -Position der Substituenten beobachtet. Die in der Literatur [70] beschriebene Aufspaltung der β -Positionen von Hexylcellulose kann in geringem Maß ebenfalls beobachtet werden.

Typisch für Benzylcellulose sind bereits bei Raumtemperatur vergleichsweise scharfe Signale der Celluloseprotonen mit chemischen Verschiebungen zwischen 2,5 und 5 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Hexylcellulose dagegen zeigt breite Peaks, die nicht Basislinien-getrennt sind. Hier liefern erst Aufnahmen bei erhöhter Temperatur eine verbesserte Auflösung (Abbildung 18).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen sich die Signale der Cellulose-Kohlenstoffatome zumeist als breite Absorptionen. Sowohl für Hexyl- als auch für Benzylcellulose lassen sich die Peaks durch Kombination von ^{13}C -NMR- und DEPT-Messungen sowie der Literatur [59] zuordnen. In den Spektren sind die Signale der Kohlenstoffatome C4 und C5 der Cellulose von dem bei 77,0 ppm erscheinenden Signal des Lösungsmittels CDCl_3 überlagert. Sie lassen sich zwar über ein DEPT-Spektrum detektieren, aber auch über ein ^1H - ^{13}C -hetero-COSY-Spektrum nicht einzeln zuordnen. Daher wurde für die endgültige Zuordnung zusätzlich ein ^1H , ^{13}C -shift-Korrelationsspektrum in CD_2Cl_2 aufgenommen, bei dem das Signal des Lösungsmittels kein Signal der Polymerprobe überlagert. Danach erscheinen die gesuchten Signallagen in CD_2Cl_2 bei 76,98 (C4) und 75,14 (C5) ppm. Da sich die chemischen Verschiebungen in den beiden Lösungsmitteln kaum unterscheiden, konnte das in Chloroform aufgenommene Spektrum jetzt vollständig zugeordnet werden. Um die Zuordnung zu demonstrieren, wurde Benzylcellulose ausgewählt. Abbildung 19 zeigt eine ^1H , ^{13}C -shift-Korrelation (^1H - ^{13}C -hetero-COSY-NMR), die bei Raumtemperatur in CDCl_3 aufgenommen wurde.

Hinweise auf einen Substitutionsgrad $\text{DS}_0 < 3$ sind auch im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu erkennen. In diesem Fall wären Signale unsubstituierter Cellulose-Kohlenstoffatome separat erkennbar, deren chemische Verschiebungen sich um ca. 3-10 ppm und damit deutlich von denen substituierter Kohlenstoffatome unterscheiden [71].

Da die genaue Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum mit Hilfe der Literatur [59, 71] getroffen werden kann, lassen sich Rückschlüsse auf die Zuordnung der Absorptionen im ^1H -NMR-Spektrum ziehen. Eine Aufspaltung der benzyllischen Protonen H1' aufgrund der Anbindung an die primären bzw. sekundären OH-Gruppen der Cellulose, wie sie für Hexylcellulose beschrieben wird [65], lässt sich anhand des COSY-Spektrums auch für Benzylcellulose feststellen. Die zugehörigen Signale liegen bei 5,08 ppm, 4,64 ppm und 3,08 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weisen die Kohlenstoffatome C2' und C1' je zwei Signale auf, die

von den verschiedenen Substitutionsmustern an C6 bzw. C2 und C3 des Celluloserückgrats herrühren.

Aus den beschriebenen spektroskopischen Messungen lässt sich sowohl für Hexyl- als auch für Benzylcellulose eine vollständige Substitution ableiten. Zudem weisen die Proben eine hohe Reinheit auf, wie aus den gut interpretierbaren NMR-Spektren geschlossen werden kann.

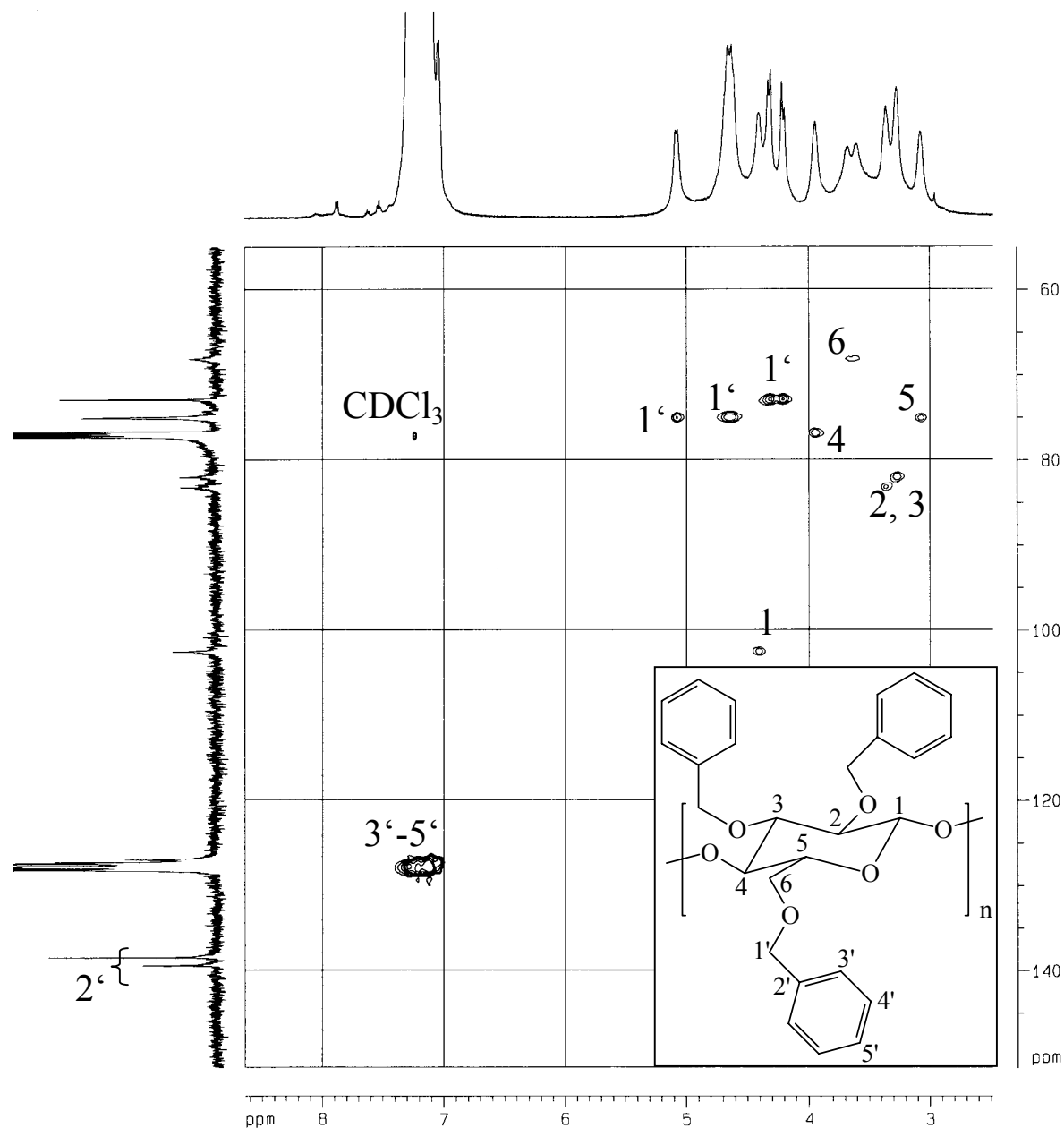


Abbildung 19: ¹H,¹³C-shift-Korrelation (hetero-COSY-NMR) einer Benzylcellulose (DS=3), aufgenommen in CD₂Cl₂ bei Raumtemperatur.

5.2.4 Molmassenbestimmung mittels GPC

Die GPC, bzw. Größenausschlusschromatographie, erlaubt Aussagen zu Molmassen von Makromolekülen und deren Verteilungen. Die Messung erfolgt über eine Separation der unterschiedlich hochmolekularen Fraktionen nach den hydrodynamischen Volumina der Polymermoleküle. Die Polymerlösung wird dazu durch eine Trennsäule gepumpt, die mit einem porösen Gel gefüllt ist. In Abhängigkeit von ihrem hydrodynamischen Volumen werden die Makromoleküle unterschiedlich lange in der Säule zurückgehalten. Kleine Moleküle haben die längste Verweildauer, da sie in alle Poren diffundieren können. Sie eluieren daher zuletzt [72], höhermolekulare Fraktionen dagegen früher. Für die Bestimmung der Anteile an Makromolekülen in einer Probe, die eine bestimmte Molmasse aufweisen, muss die Konzentration der Moleküle im Eluat als Funktion der Zeit bestimmt werden. Dies geschieht im Durchfluss z.B. über Brechungsindexunterschiede von reinem Lösungsmittel und Lösung mit einem Differentialrefraktometer (RI-Detektor) oder mit einem UV-vis-Spektrometer.

Das erhaltene Elugramm kann mit Hilfe einer Eichkurve in eine Molmassen-Verteilung abgebildet werden. Nahezu alle synthetischen Polymere besitzen eine Molekulargewichtsverteilung. Ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung ist die Polydispersität:

$$P = \left(\frac{M_w}{M_n} \right) \quad \text{Gleichung 2}$$

Technisch interessante Polymere weisen üblicherweise Polydispersitäten von bis zu $P \approx 4$ auf. Als nahezu monodispers kann man Polymere mit $P < 1,05$ ansehen.

Zudem kann man mit der GPC die Mittelwerte der Molekulargewichte bestimmen. Die zur Eichung eingesetzten Standards sollten allerdings in ihrem Lösungsverhalten, ihrer Gestalt in Lösung und in ihrem Molekulargewicht ähnlich der zu messenden Substanz sein. Ist dies nicht der Fall, so erhält man mittels GPC nur relative Größen (M_{app}). Speziell bei den in diesem Kapitel beschriebenen Cellulosederivaten wurde mittels einer Kombination von RI- und UV-vis-Detektoren M_{app} ermittelt.

Setzt man Molekulargewicht und intrinsische Viskosität über die sogenannte Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung in Beziehung, ist eine universelle Kalibrierung möglich. Mit dieser fallen

die Eichkurven verschiedener, geknäuelter Polymere zu einer einzigen Eichkurve zusammen [72], da eine Größe als Funktion des Elutionsvolumens aufgetragen wird, die dem hydrodynamischen Volumen proportional ist. Die nötigen Daten sind oft jedoch experimentell schwer zugänglich, da die Viskositäten einzelner Fraktionen einer Polymerprobe bekannt sein müssen. Setzt man jedoch einen Lichtstreuendetektor ein, lässt sich die universelle Kalibrierung umgehen, da für jede Fraktion der durch die Säule aufgetrennten Probe die absolute Molmasse bestimmt werden kann.

Für die als Referenzsubstanzen hergestellten Celluloseether wurde mit Hilfe der GPC geprüft, ob die Reaktionsführung Einfluss auf den Kettenabbau während der Reaktion und damit auf die Molekulargewichte ausübt. Da beide getesteten Syntheseverfahren von jeweils demselben Edukt Celluloseetriacetat ausgehen und, wie Kapitel 5.2.3 zeigt, beide zu persubstituierten Derivaten führen, kann ein eventueller Abbau leicht festgestellt werden.

Zwei Messkurven, die von zwei verschiedenen Benzylcellulosen erhalten wurden, zeigt Abbildung 20. Es sind die Elugramme zweier Derivate dargestellt, von denen das eine bei 70 °C und das andere bei Raumtemperatur synthetisiert wurde. Man erkennt, dass beide Proben mit einer monomodalen Verteilung vorliegen, beide jedoch zu unterschiedlichen Zeiten eluieren.

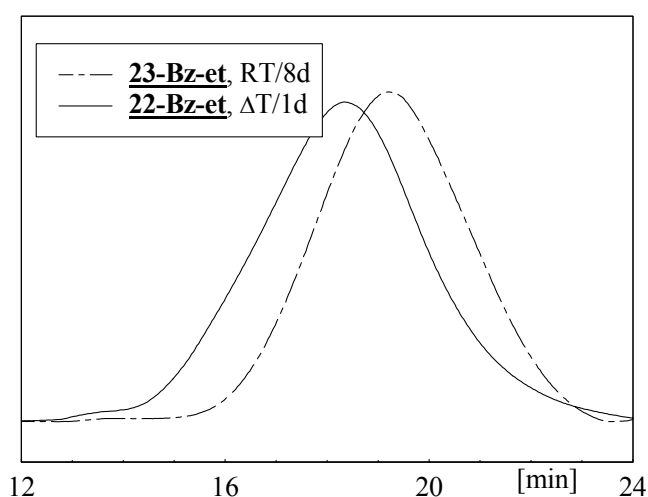


Abbildung 20: GPC-Elugramm zweier Benzylcellulosen; Vergleich der Methoden nach Kondo (70 °C Reaktionstemperatur, 1d) und nach Seufert (RT, 8d).

Es zeigt sich, dass Derivate, die bei erhöhter Reaktionstemperatur in kürzerer Reaktionszeit hergestellt wurden, durchschnittlich höhere Molekulargewichte aufweisen als Derivate, die bei Raumtemperatur über mehrere Tage Reaktionszeit synthetisiert wurden. Offensichtlich

findet bei 70°C während eines Tages ein geringerer Kettenabbau statt als bei Raumtemperatur über 8 d. Die Derivate, die nach der Methode von Seufert hergestellt wurden, haben relativ stark streuende $M_{n,app}$ -Werte. Diese liegen mit Ausnahme von Probe **25-Bz-et** deutlich unter dem Wert von Probe **22-Bz-et**. Eine Fraktionierung der Proben durch die Aufbereitung ist jedoch unwahrscheinlich, da sie einerseits Auswirkungen auf die P-Werte der Proben **22-Bz-et** und **26-Bz-et** hätte zeigen müssen. Andererseits sinken durch eine Fraktionierung auch die Ausbeuten. Dieser Effekt ist jedoch bei den Proben **23-Bz-et** bis **26-Bz-et** nicht zu beobachten. Gründe für diese schwankenden Ergebnisse konnten leider nicht identifiziert werden. Tabelle 5 fasst die Messdaten aller hergestellten Benzylcellulosen zusammen.

Tabelle 5: Zusammenfassung der $M_{n,app}$ - und $M_{w,app}$ -Werte von Benzylcellulosen und deren Polydispersitäten P. GPC-Messungen in THF als Laufmittel.

Derivat		Ausbeute [%]	$M_{n,app}$ [g/mol]	$M_{w,app}$ [g/mol]	P
22-Bz-et	ΔT , 1d	69	32 610	154 100	4,7
23-Bz-et	RT, 8d	88	24 030	63 830	2,7
24-Bz-et	RT, 8d	83	22 630	77 600	3,4
25-Bz-et	RT, 8d	86	37 690	97 250	2,6
26-Bz-et	RT, 14d	76	15 830	67 810	4,3

Zwei typische Messkurven, wie sie für Hexylcellulose erhalten werden, zeigt Abbildung 21. Zum Vergleich ist ein Derivat, das bei Raumtemperatur synthetisiert wurde, und ein Derivat, das bei erhöhter Temperatur hergestellt wurde, dargestellt.

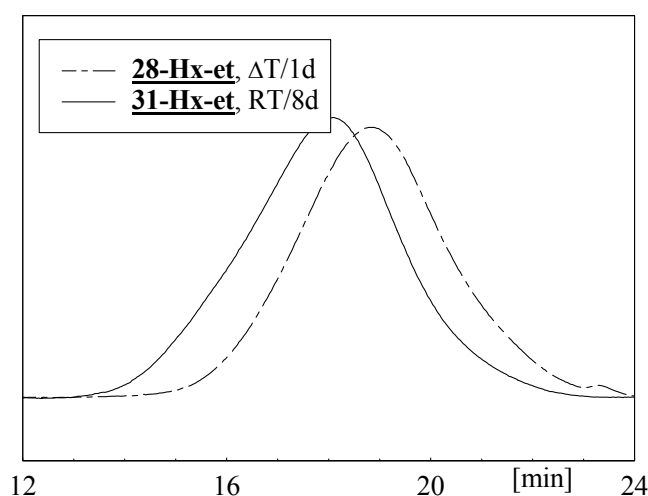


Abbildung 21: GPC-Eluogramm zweier Hexylcellulosen, Vergleich der Methoden nach Kondo und nach Seufert

Auch hier erkennt man zwei monomodale Verteilungskurven, deren Elutionsmaxima sich wiederum abhängig vom Syntheseverfahren unterscheiden. Die nach der Methode von Kondo bei 70 °C an einem Tag hergestellten Hexylcellulosen besitzen in der Regel ein deutlich geringeres Molekulargewicht $M_{w,app}$ als die bei Raumtemperatur während 8 d hergestellten Derivate. Eine Ausnahme bildet **29-Hx-et**, die mit Abstand das niedrigste Molekulargewicht aufweist und während der Reaktion offensichtlich starkem Abbau unterlag. Dies ist vermutlich auf die hier getestete Verwendung von Iodhexan als Veretherungsreagenz zurückzuführen. Die Messwerte aller Hexylcellulosen fasst Tabelle 6 zusammen.

Tabelle 6: Zusammenfassung der $M_{n,app}$ - und $M_{w,app}$ -Werte von Hexylcellulosen sowie der Polydispersitäten P. GPC-Messungen in THF als Laufmittel.

Probe		Ausbeute [%]	$M_{n,app}$ [g/mol]	$M_{w,app}$ [g/mol]	P
27-Hx-et	ΔT , 1d	55	58 390	119 800	2
28-Hx-et	ΔT , 1d	56	38 440	124 400	3,2
29-Hx-et**	RT, 8d	73	22 210	71 160	3,2
30-Hx-et	RT, 8d	71	93 260	213 800	2,3
31-Hx-et*	RT, 8d	58	44 030	206 900	4,7

*: Probe wurde mit Soxhlet-Extraktion gereinigt;

**: Iodhexan als Veretherungsreagenz eingesetzt

Aus den GPC-Messungen geht hervor, dass die Reagenzien Benzylchlorid und Hexylbromid unterschiedlichen Einfluss auf den Kettenabbau haben. Benzylchlorid induziert diesen in höherem Maß, zeigt dabei aber eine andere Temperatur- und Zeitabhängigkeit als Hexylbromid. Im Gegensatz zum aliphatischen Substituenten begünstigt Benzylchlorid den Kettenabbau bei Raumtemperatur und langen Reaktionszeiten stark, bei erhöhter Temperatur und kürzeren Reaktionszeiten jedoch nur wenig.

Beide Verfahren führen insgesamt zu gut löslichen Proben mit hinreichend hohen Molekulargewichten und Ausbeuten und scheinen daher für die hier gestellte Aufgabe prinzipiell geeignet.

5.2.5 Viskosimetrie

Löst man ein Polymer in einem Lösungsmittel, steigt die Viskosität η der Lösung gegenüber der des reinen Lösungsmittels η_0 an. Der Beitrag der gelösten Makromoleküle zur Viskosität der Lösung wird durch die spezifische Viskosität η_{sp} [72] beschrieben:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Gleichung 3}$$

η_{sp} kann durch die Messung der Durchlaufzeiten t niedrig konzentrierter Polymerlösungen durch eine Kapillare im Vergleich zu den Durchlaufzeiten t_0 des reinen Lösungsmittels bestimmt werden. Dabei wird der Dichteunterschied zwischen Lösungsmittel und verdünnter Polymerlösung vernachlässigt. Die reduzierte spezifische Viskosität erhält man, indem man η_{sp} durch die jeweilige Polymerkonzentration dividiert:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \approx \frac{t - t_0}{t_0 \cdot c} \quad \text{Gleichung 4}$$

Die bei den viskosimetrischen Messungen untersuchten Polymerlösungen sind auch bei scheinbar hoher Verdünnung reale Lösungen, in denen intermolekulare Wechselwirkungen auftreten. Daher ist η_{red} immer noch konzentrationsabhängig. Um eine Aussage über die gelösten Einzelmoleküle treffen zu können, muss man auf den Grenzfall der unendlichen Verdünnung extrapolieren. Dadurch erhält man die intrinsische Viskosität $[\eta]$ (auch: Staudinger-Index). Sie hat die Einheit eines spezifischen Volumens und ist ein Maß für das effektive hydrodynamische Volumen, das ein Gramm gelösten Polymers im Grenzfall unendlicher Verdünnung bei der Messtemperatur in der Lösung einnimmt. $[\eta]$ ist eine charakteristische Größe für das gelöste Polymer im betreffenden Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur. Die Konzentrationsabhängigkeit von η_{red} lässt sich z.B. durch die von Huggins empirisch abgeleitete Formel beschreiben:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + \dots \quad \text{Gleichung 5}$$

Sie kann bei niedrigen Konzentrationen nach dem linearen Glied bezüglich c abgebrochen werden. Die Huggins-Konstante k_H charakterisiert die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Polymer und dem Lösungsmittel. Bei geknäuelten Polymeren liegt der theoretische k_H -Wert bei $3/5$ [73]; typische Werte in der Praxis liegen ca. zwischen 0,3 und 0,5. Für kettensteife Moleküle wird ein theoretischer Wert von $11/15 = 0,733$ vorausgesagt.

Aggregieren die Kettenmoleküle intermolekular, findet man k_H -Werte zwischen 0,8 und 1,3 [73]. Im sog. Huggins-Plot, bei dem man η_{sp}/c als Funktion von c aufträgt, erhält man in der Regel Geraden, deren Extrapolation auf $c=0$ aus dem Ordinatenabschnitt den Staudinger-Index $[\eta]$ liefert und aus der Steigung der Geraden den Koeffizienten k_H .

In polymerhomologen Reihen besteht zwischen dem Staudinger-Index und dem Molekulargewicht der gelösten Makromoleküle in einem vorgegebenen Lösungsmittel und bei konstanter Temperatur ein exponentieller Zusammenhang, der durch die Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung beschrieben wird:

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{Gleichung 6}$$

Der Exponent a hängt von Gestalt und Lösungszustand der Polymermoleküle ab. Für unendlich lange Stäbchen nimmt a den Wert 2 an, während starre Kugeln mit $a=0$ einen von M unabhängigen $[\eta]$ -Wert besitzen. Bei geknäuelten Molekülen variiert der a -Werte je nach Güte des Lösungsmittels zwischen 0,5 (für das ideale Knäuel ohne Wechselwirkungen im Θ -Zustand) und 0,76 [15]. Liegen durch Eichmessungen oder aus der Literatur die Werte von K und a vor, können für ein Polymer die mittleren Molekulargewichte durch Viskositätsmessungen unmittelbar bestimmt werden. Man erhält das sog. Viskositätsmittel M_v , das für nicht zu breit verteilte Proben auch mit Hilfe des Mark-Houwink-Exponenten aus M_w abgeschätzt werden kann [74, 75]. Aus diesem Grund kann zur Beurteilung von Viskositätsdaten M_w heran gezogen werden, wenn M_v nicht direkt zugänglich ist. Ist a kleiner 1, ist auch M_v kleiner M_w [11].

Da der Staudinger-Index ein Maß für das hydrodynamische Volumen der Polymermoleküle darstellt, können mit Hilfe der Viskosität bei bekanntem Molekulargewicht erste Aussagen zur Molekülgestalt in Lösung sowie zu einem potentiellen Abbau während der Reaktion getroffen werden. Dazu werden im folgenden die einzelnen Cellulosederivate im Hinblick auf den Einfluss des Reaktionsverfahrens auf die viskosimetrischen Eigenschaften untersucht.

Bei den in dieser Arbeit dargestellten Hexylcellulosen zeigt sich im Huggins-Plot ein klarer Zusammenhang zwischen den Reaktionsbedingungen und den Staudinger-Indices. Die bei 70 °C hergestellte Hexylcellulose **28-Hx-et** zeigt gegenüber der bei Raumtemperatur hergestellten **32-Hx-et** einen deutlich geringeren Staudinger-Index (vgl. Abbildung 22). Die Werte unterscheiden sich etwa um den Faktor 1,4.

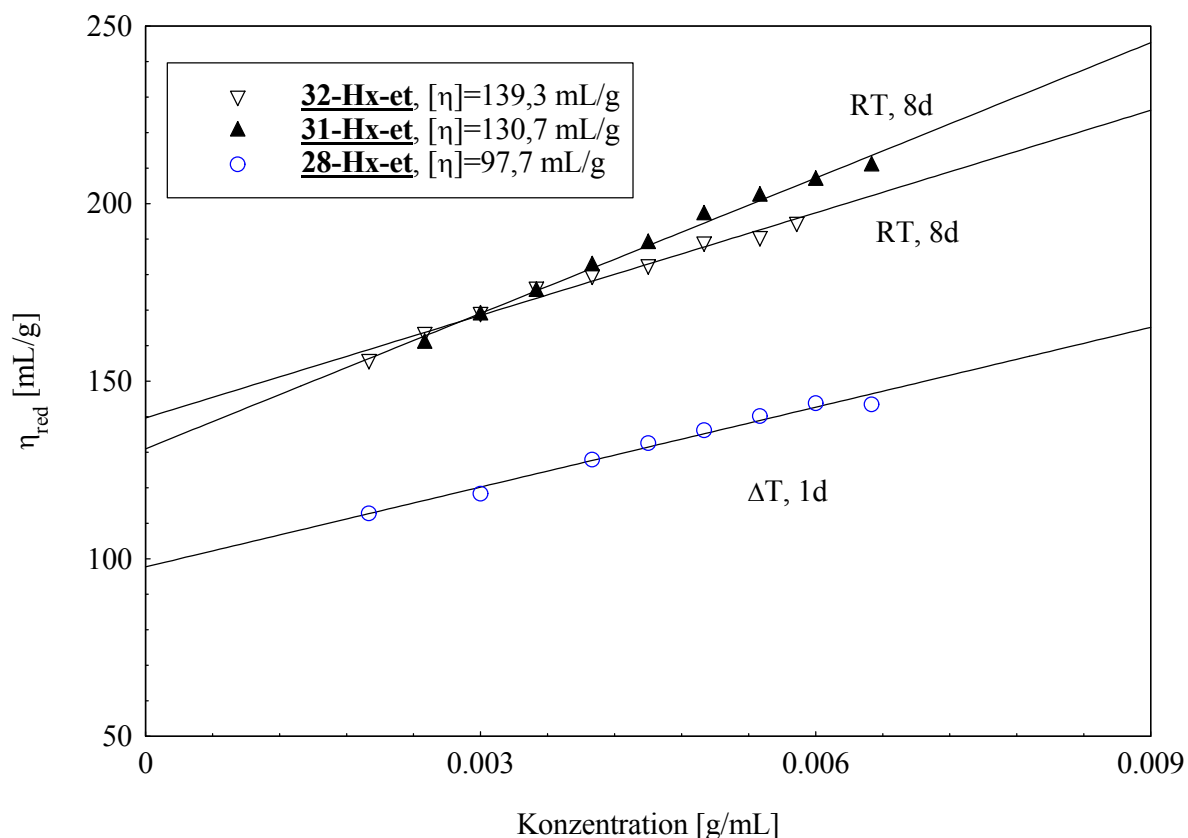


Abbildung 22: Huggins-Plots von Hexylcellulosen, hergestellt bei 70 °C bzw. Raumtemperatur. Messung in CHCl_3 bei 30 °C mit einem Ubbelohde-Verdünnungviskosimeter.

Auch Benzylcelluloselösungen zeigen eine von den Herstellungsbedingungen abhängige Viskosität. Abbildung 23 zeigt den Huggins-Plot von drei verschiedenen Benzylcellulosen. **25-Bz-et** und **26-Bz-et** sind mit 8 bzw. 14 d Reaktionsdauer hergestellt worden, **22-Bz-et** wurde bei 70 °C während 1 d synthetisiert. Die bei Raumtemperatur hergestellten Cellulosen weisen deutlich geringere Staudinger-Indices auf als die bei 70 °C hergestellte Probe. Die Staudinger-Indices von **25-Bz-et** und **26-Bz-et** sind gegenüber dem des bei erhöhter Temperatur hergestellten Derivats etwa um den Faktor 2,5 kleiner. Bei den Benzylcellulosen hat zudem die Reaktionsdauer bei Raumtemperatur einen relativ geringen Einfluss auf den Staudinger-Index.

Die Beobachtungen im Rahmen der Viskositätsmessungen korrespondieren bei beiden betrachteten Cellulosederivaten mit den Ergebnissen der GPC-Messungen (Tabelle 5 und Tabelle 6). Je nach den eingesetzten Veretherungsreagenzien zeigen Reaktionstemperaturen und –zeiten einen entgegengesetzten Einfluss auf den Staudinger-Index. Die Tatsache, dass sowohl die Staudinger-Indices als auch die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte $M_{w,app}$ in allen Fällen analoge Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen zeigen, ist ein

wichtiger Hinweis dafür, dass die Proben gut löslich waren, vollständig eluiert wurden und somit durch beide Verfahren korrekte Aussagen erhalten worden sind.

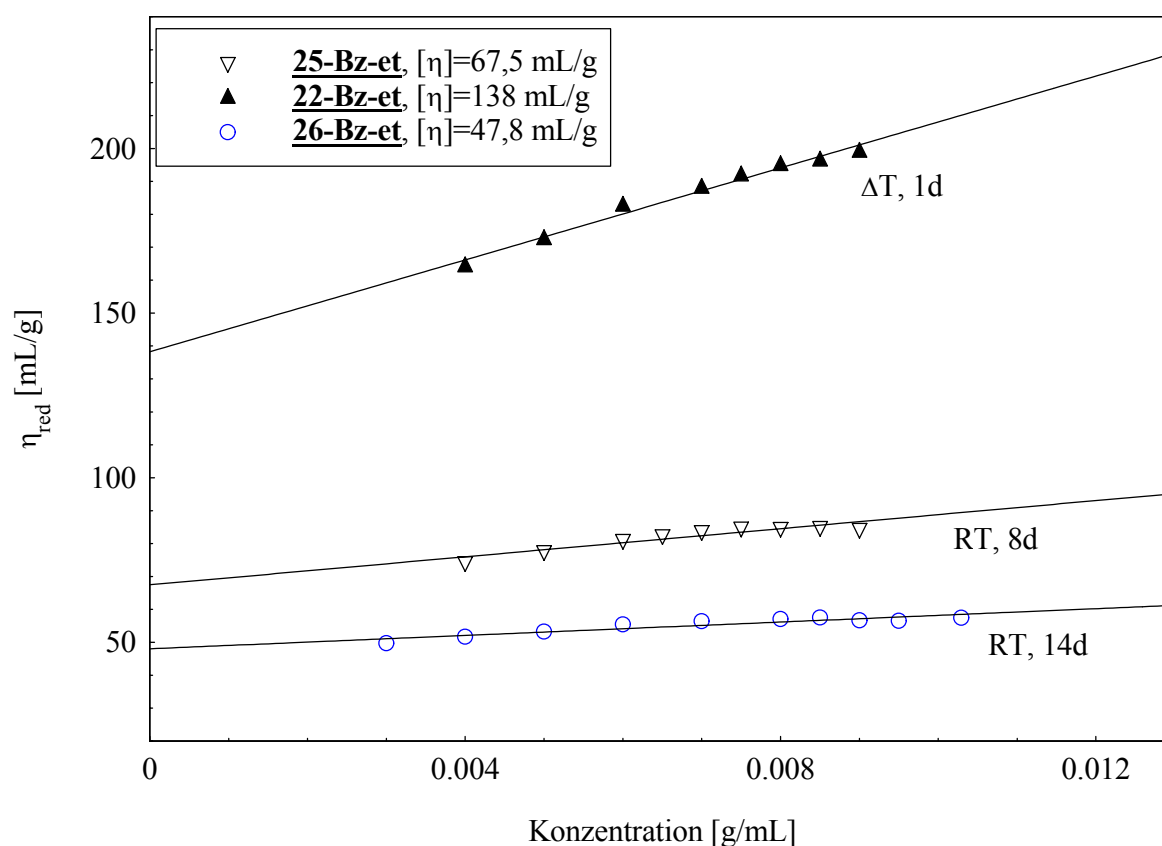


Abbildung 23: Huggins-Plots von Benzylcellulosen, hergestellt bei RT bzw. 70 °C. Messung in CHCl_3 bei 30 °C mit einem Ubbelohde-Verdünnungviskosimeter.

Tabelle 7 fasst die Ergebnisse der Viskositätsmessungen sowie die der GPC zusammen. Zusätzlich wurde aus den Steigungen der extrapolierten Geraden in den Huggins-Diagrammen die k_H -Werte für die einzelnen Proben bestimmt.

Tabelle 7: Zusammenfassung der analytischen Daten von Hexyl- und Benzylcellulosen aus Viskosimetrie und GPC-Messungen.

Derivat	Bedingungen	Ausbeute [%]	$[\eta]$ in [mL/g]	k_H	$M_{w,app}$ [g/mol]
28-Hx-et	$\Delta T, 8d$	56	97,7	0,78	124 400
31-Hx-et*	RT, 8d	58	130,7	0,74	206 900
32-Hx-et	RT, 8d	73	139,3	0,49	-
22-Bz-et	$\Delta T, 1d$	69	138	0,38	154 100
25-Bz-et	RT, 8d	86	67,5	0,47	97 250
26-Bz-et	RT, 14d	76	48	0,44	67 810

*: durch Soxhlet-Extraktion gereinigt

Bei den Hexylcellulosen liegen die k_H -Werte im Rahmen der Messgenauigkeit nahe am theoretisch vorhergesagten Wert für Stäbchenmoleküle. Bei Benzylcellulose bewegen sich die Huggins-Konstanten k_H in einem Bereich, wie er für geknäuelte vorliegende Cellulosederivate typisch ist. Bei keiner der Proben ergeben sich aus den k_H -Werten Hinweise auf eine Aggregation der Moleküle.

5.2.6 Resultat

Die Ergebnisse dieses Kapitels haben gezeigt, dass eine Unterscheidung nach der Art der einzuführenden Substituenten für die endgültige Auswahl eines Reaktionsverfahrens essentiell ist. Handelt es sich bei der reaktiven Gruppe um ein aliphatisches Bromid, erweist sich das Verfahren nach Seufert als vorteilhaft, da es zu hohen Ausbeuten führt und bei Raumtemperatur weniger Abbau am Celluloserückgrat verursacht. Bei Benzylchloriden hingegen führt das Verfahren nach Kondo, das bei erhöhter Temperatur verläuft, zu höheren Staudinger-Indices. Es besitzt damit gewisse Vorteile für die Herstellung kettensteifer Derivate, wenn benzyliche Halogenide als reaktive Gruppe des Substituenten dienen. In beiden Fällen erfolgt die Anheftung des Substituenten homogen entlang der Kette, wofür die gut interpretierbaren NMR-Spektren sprechen.

Durch die homogene Reaktionsführung können zunächst alle Acetylfunktionen vollständig hydrolysiert werden und sind daher für die Reagenzien gleichmäßig zugänglich. In Folge dessen erhält man einheitliche Derivate mit hohen DS_0 -Werten zwischen 2,9 und 3. Beide Verfahren erfüllen somit die Kriterien, die vorab an die Syntheseführung gestellt wurden. Die Reaktionsführung ist jeweils einfach und wenig aufwändig; die langwierige Aktivierung von Cellulose entfällt und erleichtert die präparativen Arbeiten.

Für die vorliegende Aufgabenstellung, gemischt substituierte und kettensteife Makromoleküle durch die Derivatisierung von Cellulose mit Metallkomplexen herzustellen, wird dem Verfahren nach Seufert allerdings der Vorzug gegeben. Da insbesondere im Fall der geplanten Umsetzung mit Ferrocenderivaten Hexylseitenketten als Cosubstituenten sowie Alkylspacer für das entsprechende Ferrocenderivat vorgesehen sind, ist diese Methode nach den bisherigen Messergebnissen besser geeignet. Die niedrigen Reaktionstemperaturen haben insgesamt den geringeren Einfluss auf den Kettenabbau während der Reaktion.

5.3 Metallkomplex-haltige Celluloseether

5.3.1 Synthesekonzept

Um durch sterisch anspruchsvolle Substituenten der Cellulose Kettensteifigkeit zu vermitteln, kommen verschiedene Methoden in Betracht. Diese sind in Kapitel 3 bereits beschrieben. Abbildung 24 fasst die ausgewählten Substituenten und Synthesewege zusammen, wie sie für die Synthesen im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen waren.

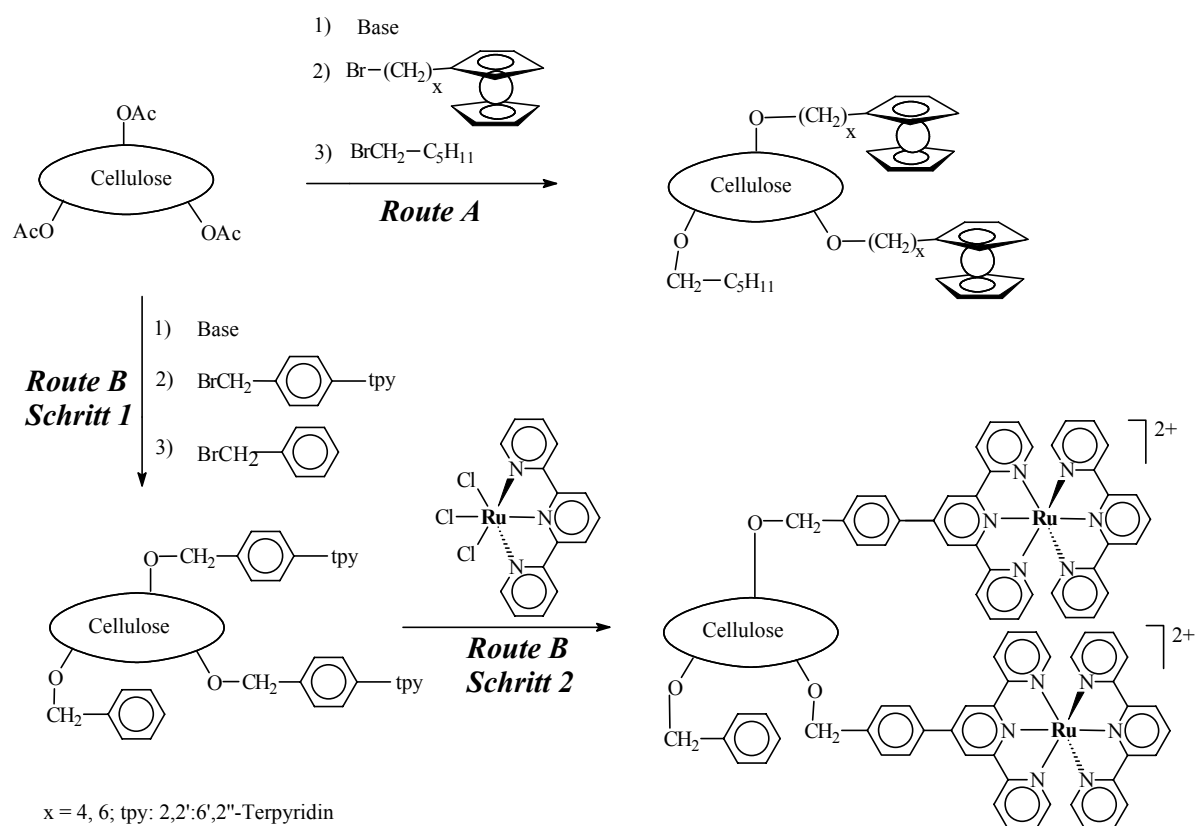


Abbildung 24: Schematische Darstellung der ausgewählten Strategien zur Synthese von Metallkomplex-haltiger Cellulose.

Um vollständig substituierte Cellulosederivate zu erhalten, die aber variable Anteile an Metallkomplexen enthalten sollten, wurde für die Zugabe der Reagenzien diesmal ein alternatives Verfahren angewendet. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den analogen Celluloseestern (Kapitel 4.2) wurden bei der Veretherung der Cellulose beide Reagenzien gleichzeitig zugegeben. Dieses Vorgehen erlaubt, wie sich später zeigen wird, eine gute Vorherbestimmung der DS_F -Werte. Auch erweist sich das durch die Reagenzienmischung vorgegebene Substituentenverhältnis üblicherweise mit gut reproduzierbar [65]. Für dieses

Vorgehen ist zunächst allerdings eine gute Abstimmung der reaktiven Gruppen beider Substituentenarten nötig, damit sie möglichst vergleichbare Reaktivität aufweisen.

Zur Veretherung der Cellulose mit Ferrocen-haltigen Seitengruppen analog Route *A* (Abbildung 24) wurden Ferrocenylalkylbromide als Reagenzien gewählt. Diese sollten vor dem Hintergrund der Modellreaktionen eine geeignete Reaktivität aufweisen und prinzipiell eine einfache Variation der Spacerlänge zulassen. Als Cosubstituent wurde aufgrund der vermutlich nahezu identischen Reaktivität Hexylbromid ausgewählt.

Für die Synthesen des Chelatligand-substituierten Precursorpolymers gemäß Route *B* wurde als Terpyridinderivat für Schritt 1 das relativ einfach zugängliche 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brommethylphenyl)pyridin verwendet. In diesem Fall kommen Benzylchlorid und Benzylbromid als Cosubstituenten in Frage. Bei Benzylchlorid unterscheidet sich die Reaktivität allerdings stark von der des Terpyridinderivats. Bei Benzylbromid kann dagegen von einer ähnlichen Reaktivität im Vergleich zum Bromphenyl-substituierten Terpyridinderivat ausgegangen werden.

5.3.2 Synthese der als Substituenten einzuführenden Alkyl- und Benzylhalogenide

5.3.2.1 Ferrocenylalkylhalogenide

Bei der Verknüpfung von Cellulose mit Ferrocenderivaten als sterisch anspruchsvolle Seitengruppen lässt sich der Einfluss der Metallkomplexe auf die Hauptkettenkonformation auf einfache Weise über die variable Länge der n-Alkyl-Spacer variieren. Daher wurden Brom-funktionalisierte Ferrocenderivate mit unterschiedlich langen Alkylspacern für die Synthese der Celluloseether ausgewählt. Literaturbekannt und einfach herstellbar sind z.B. 6-Ferrocenyl-hexylbromid und 4-Ferrocenyl-butylbromid. Sie sind laut Literatur durch eine Friedel-Crafts-Acylierung von Ferrocen mit dem entsprechenden ω -Bromalkansäurechlorid und anschließende Clemmensen-Reduktion mit Zinkamalgam erhältlich (Abbildung 25).

Beide Synthesestufen erscheinen präparativ wenig aufwändig und die Rohprodukte sind durch Extraktion der Reaktionsmischungen leicht erhältlich. Die Reinigung sowohl der Carbonylvorstufe als auch der Alkylstufe sollte für beide Derivate mit einer Kieselgelsäule mit Chloroform als Laufmittel durchgeführt werden können.

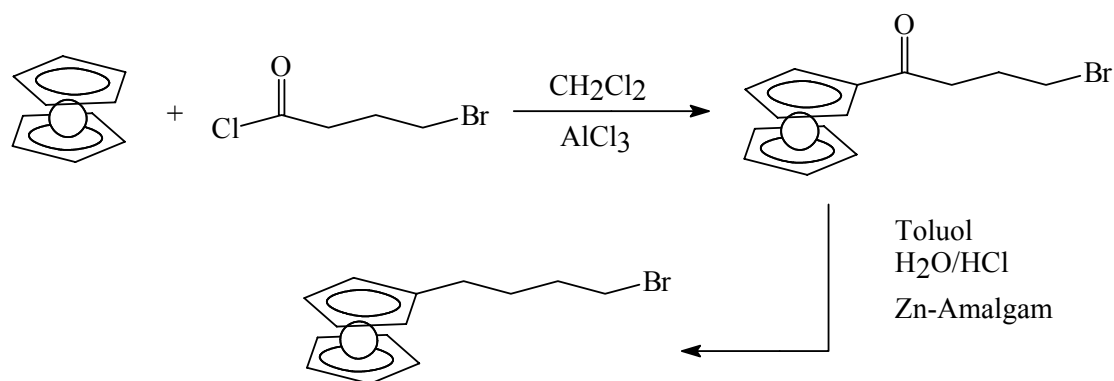


Abbildung 25: Darstellung von ω -Ferrocenyl-n-alkylbromiden, beispielhaft gezeigt für 4-Ferrocenyl-n-butylbromid.

Nach Creager et al. [76] erzielt man nach diesem Verfahren 85% Ausbeute für die Synthese von Ferrocenyl-5-brompentylketon und 90% Ausbeute für die nachfolgende Reduktion zum Alkylprodukt. Im Rahmen der hier durchgeführten Arbeiten konnten für Ferrocenyl-5-brompentylketon und Ferrocenyl-3-brompropylketon Ausbeuten zwischen 65 - 70% erzielt werden; die Ausbeuten der nachfolgenden Reduktion zu 6-Ferrocenyl-hexylbromid bzw. 4-Ferrocenyl-butylbromid lagen im Bereich von 75 - 80% und damit in beiden Fällen knapp unter den Literaturwerten. Die ¹H-NMR-Spektren der beiden Produkte zeigt Abbildung 26.

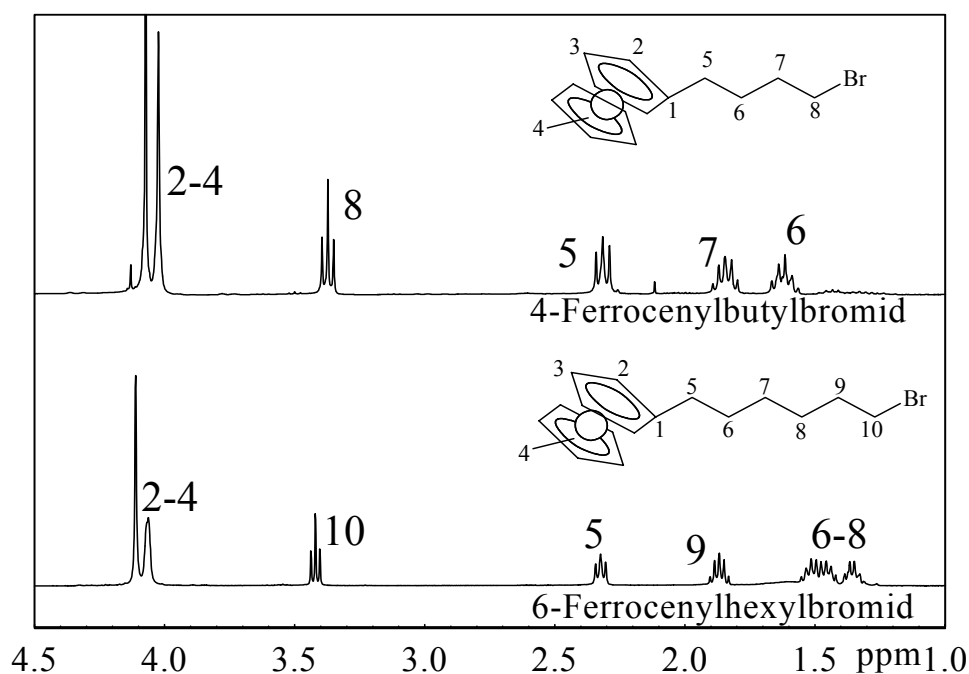


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektren von 6-Ferrocenyl-hexylbromid und 4-Ferrocenyl-butylbromid, aufgenommen in CDCl₃ bei 25 °C

Um das Ferrocen mit noch geringerem Abstand an die Cellulose anbinden zu können, wurde nach Synthesen für Alkylbromidderivate mit noch kürzeren Spacern gesucht. 2-Ferrocenyl-ethylbromid sollte prinzipiell analog zu den oben beschriebenen Ferrocenderivaten hergestellt werden können. Von 1,1'-Diethylferrocen ist jedoch bekannt, dass es sich auch unter Luft- und Lichtausschluss innerhalb von wenigen Monaten zu einem beträchtlichen Teil zersetzt [77]. Aufgrund der offenbar hohen Empfindlichkeit von 2-Ferrocenyl-ethylbromid wurde auf die Synthese dieses Alkylierungsreagenzes verzichtet.

Hingegen wurde versucht, α -Methyl-ferrocenyl-methanol in α -Methyl-ferrocenylbromid zu überführen. Die Synthese basiert auf einer Vorschrift von Hawker [78]. Man setzt CBr_4 und Triphenylphosphin als Reagenzien ein. Während der Reaktion wurde der Verlauf der Umsetzung mit Tüpfelversuchen auf DC-Platten verfolgt. Dabei zeigte sich bereits nach 10 min. eine deutliche Intensitätsabnahme des Flecks von α -Methyl-ferrocenylmethanol zugunsten eines schnell laufenden Produktflecks. Nach kurzer Lagerung des Produkts und einem dann folgenden DC-Experiment zeigte sich jedoch, dass die Intensität des Produktflecks unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel schnell wieder abgenommen hatte. Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass α -Methylferrocenylbromid zwar entstanden ist, sich jedoch aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr schnell wieder zersetzt. Vermutlich erfolgt mit geringsten Wasserspuren Hydrolyse des Ferrocenmethylbromids. Daher erschien die Synthese dieses Produkts für die vorliegende Fragestellung nicht sinnvoll. Alle nachfolgenden Celluloseveretherungen wurden daher mit 6-Ferrocenyl-hexylbromid bzw. 4-Ferrocenyl-butylbromid durchgeführt.

5.3.2.2 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromomethylphenyl)pyridin

Für die Syntheseroute **B** in Abbildung 24 wurde das einfach zugängliche 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromomethylphenyl)pyridin als voluminöser Substituent ausgewählt. Dieser Terpyridinrest sollte anschließend als dreizähliger Ligand polymeranalog gemäß Schritt 2 der Route **B** in den gewünschten Metallkomplex überführt werden können. Mit diesem zweistufigen Verfahren sollte es möglich sein, zunächst ein ungeladenes Cellulose-Precursorpolymer zu erhalten und dieses auf seine Lösungseigenschaften hin zu untersuchen. Nach erfolgter Umwandlung in den polymeren Polyelektrolyten können die Konsequenzen der dann vorliegenden geladenen Gruppen auf die Lösungseigenschaften noch präziser bewertet werden.

Die Synthese des Terpyridin-Reagenzes geht auf eine Vorschrift von Spahni und Calzaferri zurück [79]. Das zugrundeliegende Syntheschema ist in Abbildung 27 dargestellt. Der Mechanismus verläuft zunächst über eine Aldolkondensation von p-Tolualdehyd und dem Arylketon zu Benzylacetophenon [80]. Es schließt sich eine Michael-ähnliche Reaktion zu einem 1,5-Diketon an, das in einem letzten Schritt mit einem Äquivalent Benzylacetophenon zu 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-tolyl)pyridin reagiert. Die Ausbeuten der Kondensation lagen in den eigenen Experimenten bei ca. 30%.

Nachfolgend schließt sich eine Bromierung der Methylgruppe mit NBS an. Hier konnten Ausbeuten bis zu 55% erzielt werden. Sowohl die unbromierte als auch die bromierte Spezies können durch Umkristallisation in Ethanol oder einem Aceton/Ethanol-Gemisch gereinigt werden.

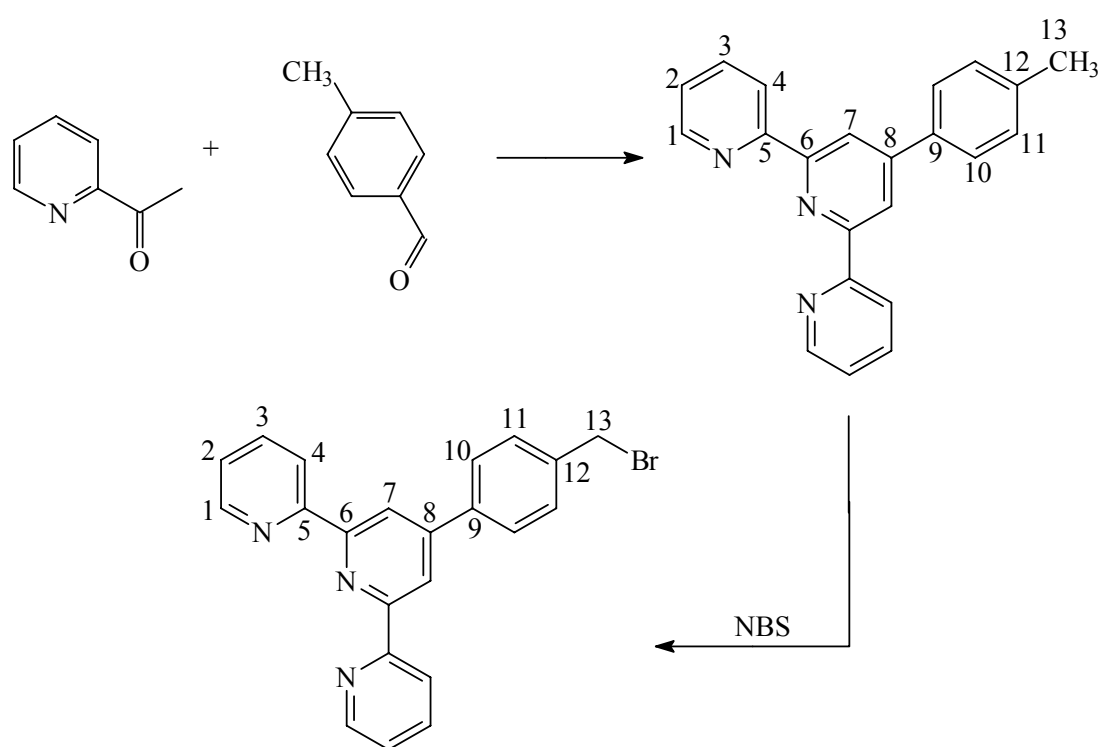


Abbildung 27: Synthese von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromomethylphenyl)pyridin. Für die Zuordnung im zugehörigen ¹H-NMR-Spektrum ist die Nummerierung der Kohlenstoffatome angegeben.

Den Signalbereich der aromatischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromomethylphenyl)-pyridin (ttp-CH₂Br) und 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-tolyl)pyridin (ttp-CH₃) zeigt Abbildung 28. Aus den Spektren wird deutlich, dass es bei der Synthese der Terpyridinderivate nach der Vorschrift von Spahni et al. zur Bildung eines Konstitutionsisomeren kommt. Schmelz konnte nachweisen, dass in diesem weiteren

Isomeren das Stickstoffatom des zentralen Terpyridinrings an der Position von Kohlenstoffatom 7 liegt [81]. In den Spektren sind dessen vom Hauptprodukt abweichenden Protonenresonanzen mit einem Stern gekennzeichnet. Auf die Bewertung der sterischen Auswirkungen der Terpyridinsubstitution auf die Konformation der Cellulosehauptkette hat das Vorliegen des Isomeren zunächst keine Auswirkungen.

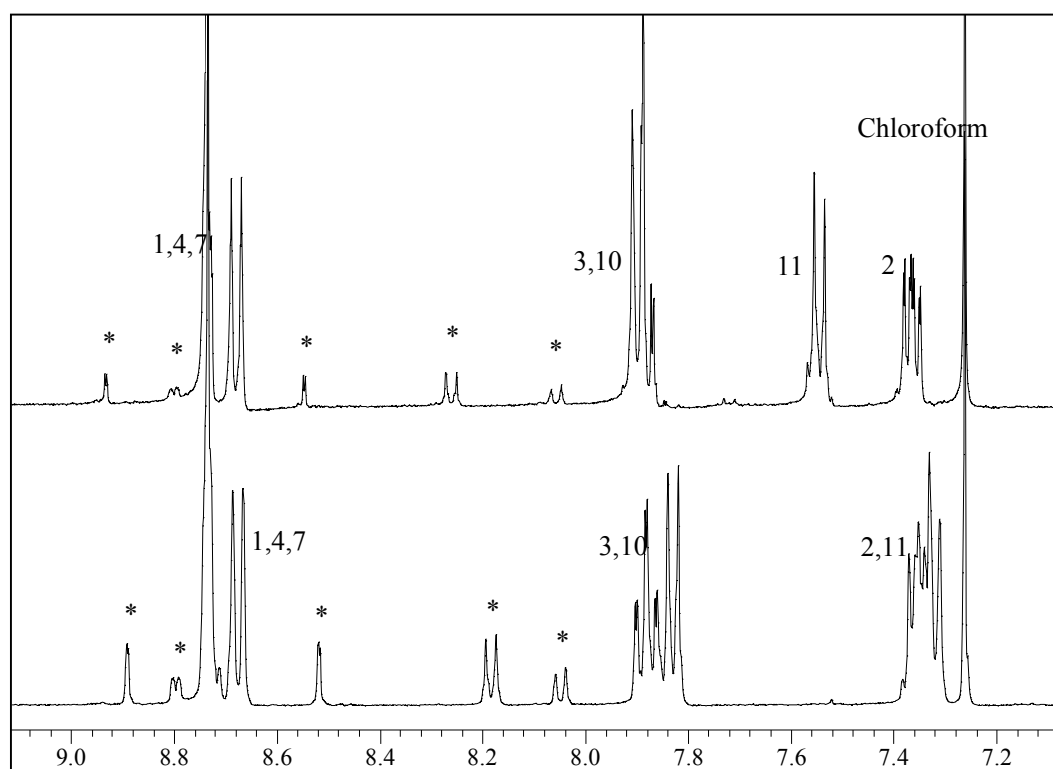


Abbildung 28: ^1H -NMR-Spektren von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brommethylphenyl)pyridin (ttp- CH_2Br), oben, und 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-tolyl)pyridin (ttp- CH_3), unten; aufgenommen in CDCl_3 bei Raumtemperatur.

5.3.3 Synthese von mit 4-Ferrocenylbutylbromid substituierten Celluloseethern

Die Synthese der Celluloseether mit 4-Ferrocenylbutylbromid (Fb) und Hexylbromid als Coreagenz folgt dem Verfahren, das von Seufert [65] zur gleichzeitigen Einführung verschiedener, statistisch entlang der Celluloseketten verteilter Substituenten beschrieben wird. Bei dem beschriebenen Verfahren werden sowohl Ferrocenderivat als auch Cosubstituent gleichzeitig zur Reaktionsmischung zugegeben. Dadurch sollten die eingestellten relativen DS-Werte im Produkt weitgehend vom Mischungsverhältnis der Reagenzien abhängen, soweit deren Reaktivität keine allzu großen Unterschiede aufweist. Es wurde zunächst Celluloseetriacetat in DMSO gelöst und anschließend mit fein gepulverter

NaOH versetzt. Das Ferrocenderivat und Hexylbromid wurden für die Umsetzung der Celluloselösung langsam simultan zugespritzt bzw. durch einen Tropftrichter zugetropft (in Abhängigkeit von der nötigen Reagenzienmenge). Sämtliche Ferrocenreagenzien wurden zu diesem Zweck in möglichst wenig DMSO aufgenommen. Anschließend wurden die Reaktionsmischungen acht Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischungen waren intensiv braunorange gefärbt. Bei Umsetzungen mit mehr als 50% Ferrocenanteil waren die Färbungen dunkelbraun. Die gesamte Reaktionszeit über waren die Reaktionsmischungen gut rührbar. In einigen wenigen Fällen setzten sich am oberen Flüssigkeitsrand kleine Gelpartikel ab. Zur Aufbereitung wurde die Reaktionsmischung mit H_2O und CH_2Cl_2 versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mehrfach mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Entfernen des Großteils des Lösungsmittels wurde das Polymer durch Zutropfen von Methanol ausgefällt. Die Reinigung der Celluloseether erfolgte durch wiederholtes Lösen in Chloroform und erneute Ausfällung. Bei steigendem DS_F -Wert, d.h. bei hohen Anteilen des Ferrocenderivats, beobachtete man während der Synthese in der Reaktionsmischung verstärkt braune Gelpartikel. Diese treten auch bei Lösen der aus der Reaktionsmischung gefällten Polymere auf und müssen durch Zentrifugieren abgetrennt werden.

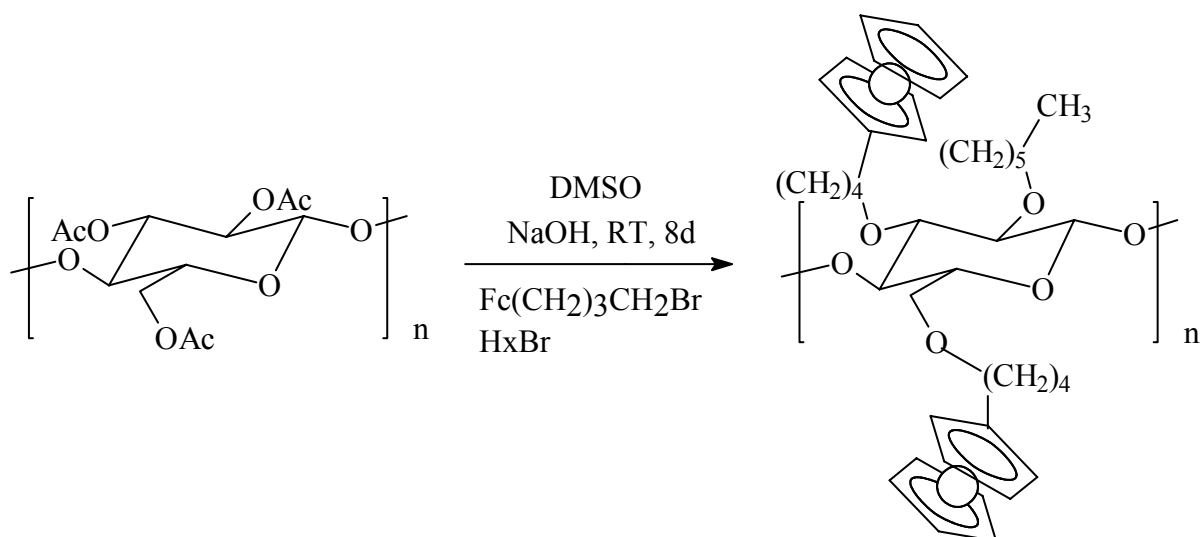


Abbildung 29: Reaktionsschema zur Herstellung Ferrocenbutyl- und Hexylsubstituierter Cellulosederivate (FbH-Cellulose) exemplarisch für $\text{DS}_\text{F}=2$.

5.3.3.1 Konstitutionelle Analyse

Um die Vollständigkeit der Veretherung der FbH-Cellulosen zu prüfen, wurden zunächst die IR-Spektren herangezogen. Dazu wurden aus Chloroform-Lösungen der Celluloseether Filme auf KBr-Plättchen hergestellt. In den IR-Spektren sind bereits bei niedrigen Substitutionsgraden CH-Valenzschwingungen der Ferrocengruppe bei ca. 3085 1/cm erkennbar (Abbildung 30). Gleichzeitig erkennt man bei ca. 3400 1/cm die breite Bande der OH-Valenzschwingung. Dieses Signal tritt bei FbH-Cellulosen oft auf. Es dokumentiert einerseits, dass die FbH-Derivate der Cellulose aufgrund ihrer gummiartigen Konsistenz sehr schwer zu trocknen sind. Andererseits liegt ein möglicher Hinweis auf einen Substitutionsgrad kleiner 3 vor. Eine direkte Aussage über den Gesamt-DS-Wert lässt sich an Hand der IR-Spektren daher nicht treffen. Die Intensität der Bande bei 3400 1/cm ist ähnlich wie bei den Hexylcellulosen, weshalb auf einen Gesamt-DS-Wert von 2,9 oder größer geschlossen wurde.

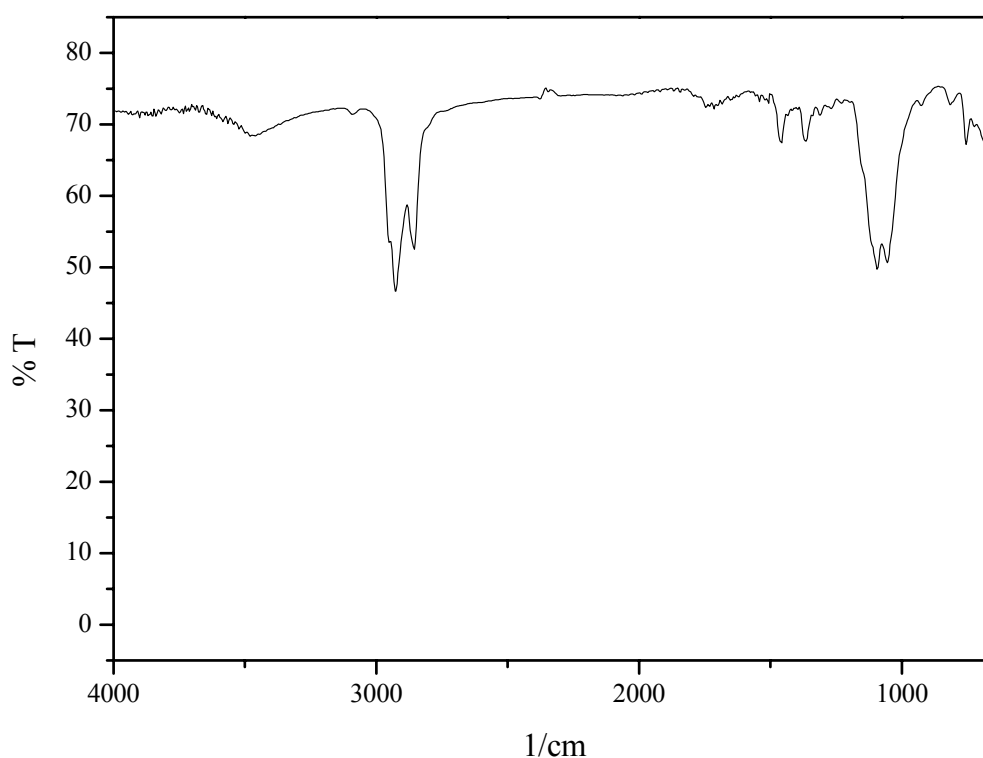


Abbildung 30: IR-Spektrum von **34-FbH-et** mit einem DS_F-Wert von 0,22.

Zur Bestimmung des erzielten Verhältnisses von Hexyl- und Ferrocen-Substituenten im Celluloseether wurde auf die Auswertung der ¹H-NMR-Spektren zurückgegriffen. Im Spektrum einer FbH-Cellulose zeigen sich zwei Hauptsignalbereiche (Abbildung 31): Von ca. 4,6 bis 2,6 ppm zeigt sich eine breite, meist nur schwach strukturierte Absorption, die nur bei

ca. 4 ppm die Signale der Ferrocengruppe deutlicher erkennen lässt. In diesem Bereich liegen alle Protonensignale des Cellulosegrundgerüsts, die Signale der Ferroceneinheit (6' bis 8') sowie die Protonen der α -CH₂-Gruppen vom Butylspacer und Hexylketten (1' und 1''). Im Bereich von ca. 2,5 bis 0,8 ppm liegen die gut aufgelösten und intensiven Absorptionen der Protonen der Hexylketten ab 2'' sowie die Absorptionen der Protonen 2', 3' und 4' des Butylspacers des Fb-Substituenten.

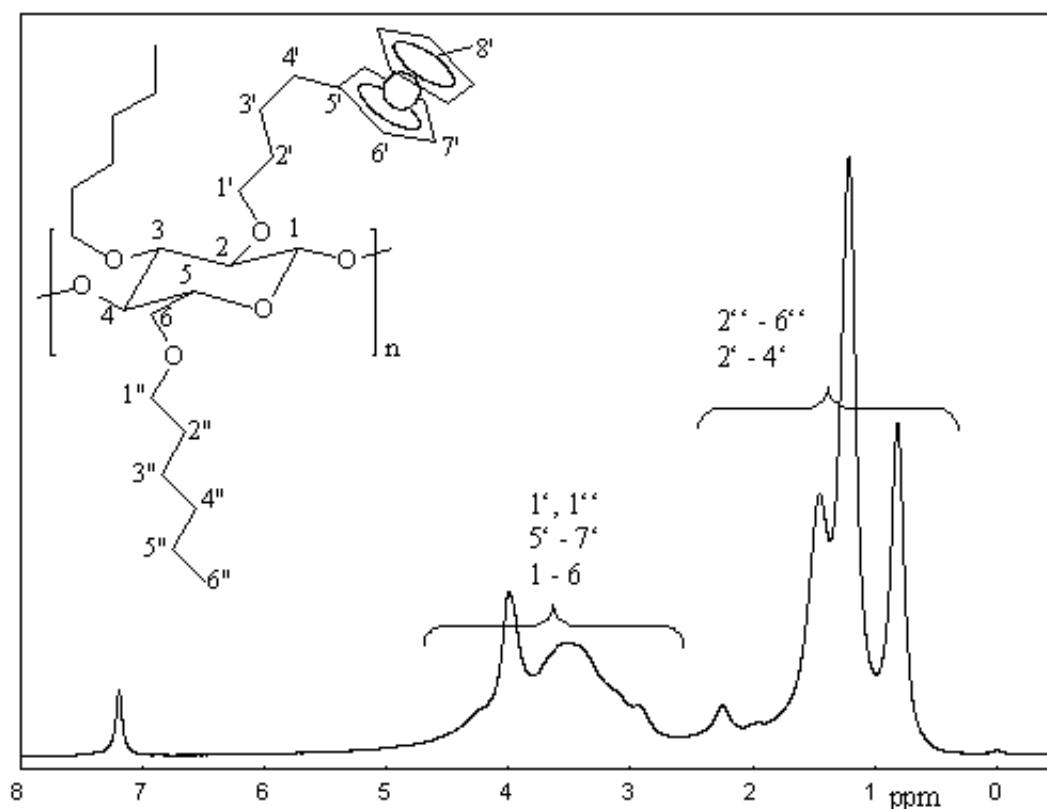


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum einer FbH-Cellulose mit einem DSF-Wert von 0,22; Aufnahme in CDCl₃ bei Raumtemperatur.

Die Intensitäten der beiden genannten Signallbereiche geben Aufschluss über den Substitutionsgrad bezüglich des Ferrocensubstituenten. Bei zunehmendem Ferrocenalkyl-Anteil beobachtet man eine Intensitätsabnahme des Signals bei 1,3 ppm (Signal von C4'' und C5''), das den abnehmenden Anteil an Hexylketten in den Makromolekülen dokumentiert. Zur Berechnung von DS_F wird Gleichung 7 herangezogen. Ähnliche Gleichungen zur DS_F-Ermittlung lassen sich für beliebige Substituent/Cosubstituent-Paare erstellen. Das Verhältnis aller Protonen ergibt sich, wenn man die Intensitäten der zwei Signallbereiche ins Verhältnis setzt und dabei den Beitrag der einzelnen Protonen zu diesen Intensitäten berücksichtigt:

$$\frac{I_{Cell}}{I_{Kette}} = \frac{7(Cell - H) + 6(\alpha - Pos.) + 9x(Fc)}{12(2',2'',3',3'',4',4'') + 5y} = \frac{13 + 9x}{18 + 5y} \quad \text{Gleichung 7}$$

In der Formel bezeichnet x den DS_F-Wert, y den Substitutionsgrad bezüglich der Hexylgruppen, I_{Cell} die Gesamtintensität der Signale im Bereich von 4,6 bis 2,6 ppm und I_{Kette} die Gesamtintensität der Signale im Bereich von 2,5 bis 0,8 ppm. Mit Hilfe dieser Formel wurden aus dem Intensitätsverhältnis I_{Cell}/I_{Kette} , ermittelt aus dem ¹H-Spektrum, die Substitutionsgrade der gemischt funktionalisierten Celluloseether bestimmt (Tabelle 8). Die Tabelle gibt zudem an, welches Reagenzienverhältnis zur Synthese eingesetzt wurde. Ein Vergleich dieses Werts mit dem über die ¹H-NMR-Spektren bestimmten DS_F zeigt, dass sich das tatsächlich eingestellte Verhältnis der Substituenten im Rahmen der Messgenauigkeit der NMR-Integration vergleichsweise genau durch die Zusammensetzung der Reagenzien einstellen lässt. Die Substitution muss also statistisch erfolgen [65]. Allerdings muss beachtet werden, dass die Abweichungen bei höheren DS_F-Werten stärker sind, wie Abbildung 32 illustriert.

Tabelle 8: Aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelte und aus dem Reagenzienverhältnis errechnete, theoretische DS_F-Werte für Celluloseether vom FbH-Typ

Probe	DS _F stöchiom.	DS _F aus NMR
<u>33-FbH-et</u>	0,22	0,23
<u>34-FbH-et</u>	0,26	0,22
<u>35-FbH-et</u>	0,46	0,48
<u>36-FbH-et</u>	1,05	1,04
<u>37-FbH-et</u>	1,74	1,44
<u>38-FbH-et</u>	2,45	1,80
<u>39-FbH-et</u>	2,84	2,26

Bei einem Reagenzienverhältnis von Fb-Reagenz und Hexylbromid, das einem DS_F-Wert größer ca. 1,5 entspricht, kann das erzielte Verhältnis der Substituenten um bis zu 20% gegenüber dem eingestellten Wert absinken. Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass es einen maximal möglichen DS_F-Wert bezüglich des Ferrocen-haltigen Substituenten gibt, der deutlich unter 3 liegt. Ein Grund dafür könnte eine sterische Beeinflussung der Substituenten bereits während der Synthese sein, so dass nicht alle Hydroxylfunktionen gleichermaßen mit Ferrocen-derivaten verethert werden, sondern bei hohen Fc-Anteilen bevorzugt mit dem sterisch vergleichsweise anspruchslosen Hexylbromid. Hier setzt möglicherweise derselbe Effekt ein,

der auch bei der Substitution von Cellulose mit Adamantylresten beobachtet wurde (s. Kapitel 4.2). Der DS_F -Wert von 2,26 zeigt jedoch auch, dass im Schnitt wenigstens jede vierte AHG vollständig mit dem Ferrocenderivat substituiert ist und noch höhere DS_F -Werte daher grundsätzlich möglich sein sollten.

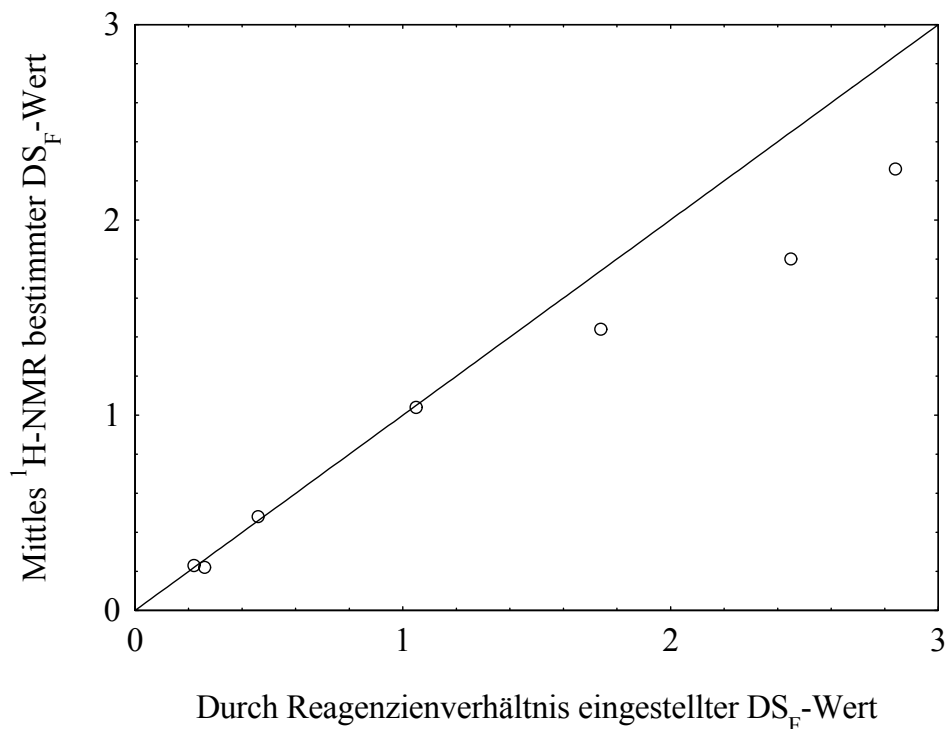


Abbildung 32: Auftragung der eingestellten und der durch 1H -NMR-Analyse ermittelten DS_F -Werte in den FbH-Cellulosen.

Für den Gelanteil von Probe **38-FbH-et** wurde durch 1H -NMR-Hochtemperaturspektren ein DS_F -Wert von ca. 0,7 abgeschätzt. Der Anteil an Ferrocen im Polymer liegt hier somit deutlich unter dem vorgesehenen Wert von 2,45. Dies lässt darauf schließen, dass die Substitution bei dieser Produktfraktion nicht vollständig verlaufen ist und chemisch uneinheitliche Makromoleküle entstanden sind. Der Gelanteil wurde daher vor den nachfolgenden Untersuchungen abgetrennt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der löslichen und mit einem Gesamtsubstitutionsgrad von 3 vollständig veretherten FbH-Cellulose sind bei ca. 68 ppm deutlich die drei Absorptionen der Kohlenstoffatome 6' bis 7' der Ferrocengruppe zu erkennen. Das quartäre Kohlenstoff-Atom 5' des Ferrocens absorbiert im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 89,08 ppm. Da im ^{13}C -NMR-Spektrum die Signale der Kohlenstoffatome 4, 5, 1', 1'' und 6 vom Lösungsmittelpeak bei 77 ppm

überlagert werden, wird die genaue Zuordnung in Abbildung 33 anhand des DEPT-Spektrums der FbH-Cellulose 27 (DS-Wert 0,23) gezeigt.

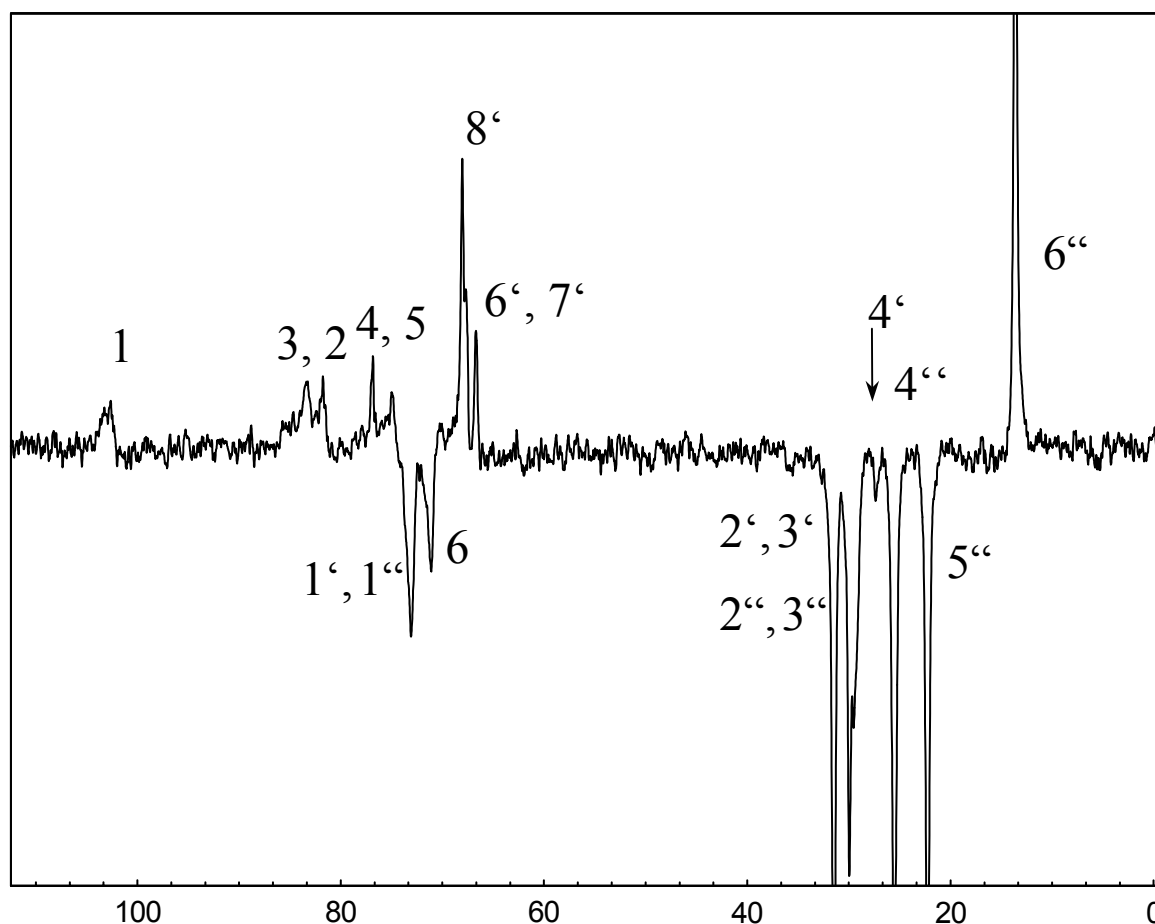


Abbildung 33: DEPT-Spektrum einer FbH-Cellulose, aufgenommen in CDCl_3 . Die Nummerierung und Zuordnung der Signale erfolgt analog zu Abbildung 31.

Charakteristisch für ^{13}C -NMR-Spektren von FbH-Cellulose ist ein deutlicher Hochfeld-Shift der Signale im Vergleich zur reinen Hexylcellulose: Die Absorptionen der Hexylseitenketten und der Spacergruppe liegen in Chloroform um 2,9 bis 3,2 ppm hochfeldverschoben, die Signale des Cellulosegerüsts verschieben sich um 2,4 bis 3,6 ppm. Abbildung 34 zeigt, dass der Shift unabhängig vom erzielten DS_F -Wert ist. Dieses Phänomen lässt darauf schließen, dass innerhalb der Kette stets eine so enge räumliche Nachbarschaft zwischen Ferrocen, Cellulosegerüst und den Hexylsubstituenten besteht, dass eine zusätzliche Abschirmung der genannten Cellulose- und Hexylgruppen durch den Substituenten Ferrocen resultiert [82].

Da das C6-Signal der Hexylcellulose bei ca. 72 ppm durch zusätzliche Ferrocensubstitution auf etwa 69 ppm verschoben wird, überlagert es sich mit den wesentlich intensiveren Signalen der Ferrocengruppe und ist weder im ^{13}C -NMR- noch im DEPT-Spektrum als

Einzelabsorption sichtbar. Bei den Signalen bei 73,4 ppm und 71,4 ppm handelt es sich um die Absorptionen der α -Positionen der Hexyl- und Spacergruppen, die je nach ihrer Position an der Cellulose bei leicht unterschiedlichen Resonanzfrequenzen absorbieren.

Im Vergleich dazu zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der FbH-Cellulosen äußerst geringe Veränderungen gegenüber den entsprechenden Resonanzen der Hexylcellulose, die Beträge von $\Delta\delta=0,3$ ppm nicht überschreiten.

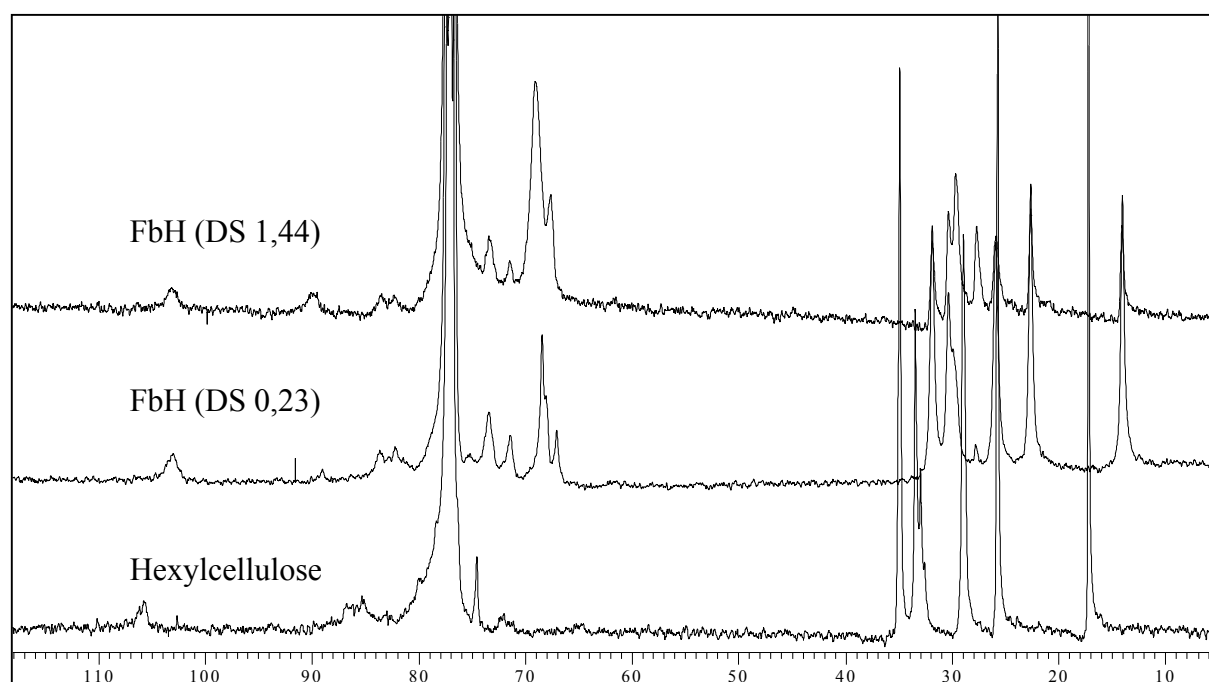


Abbildung 34: ^{13}C -NMR-Spektren von Hexylcellulose sowie zweier FbH-Cellulosen mit unterschiedlichen Substitutionsverhältnissen. Deutlich erkennbar ist der Hochfeldshift der Signale in den FbH-Spektren.

5.3.3.2 Charakterisierung durch Viskosimetrie

Viskosimetrische Untersuchungen der FbH-Cellulosen konnten nur mit Proben durchgeführt werden, deren DS_F -Wert kleiner 1 war. Bei Proben mit höheren DS_F -Werten waren die Lösungen zwar optisch klar, konnten jedoch mit Hilfe eines Spritzenfilters nicht staubfrei erhalten werden. Daher war eine Messung nicht möglich. Die Proben **37-FbH-et** bis **39-FbH-et** wiesen bei den Lösungsversuchen Gelpartikel auf, die ebenfalls die für die Messung notwendige Probenvorbereitung nicht zuließen.

Abbildung 35 zeigt den Huggins-Plot einer FbH-Cellulose mit einem DS_F -Wert von 0,23 im Vergleich zu reiner Hexylcellulose. Der k_H -Wert der dargestellten FbH-Cellulose liegt bei 0,43. Im Vergleich dazu liegen die k_H -Werte der beiden Hexylcellulosen bei 0,49 (**32-Hx-et**) bzw. 0,74 (**31-Hx-et**). Man erkennt einen deutlichen Abfall des Staudingerindex von **33-FbH-**

et gegenüber den Hexylcellulosen **31-Hx-et** und **32-Hx-et** um einen Faktor von ca. 1,3. Damit liegt die FbH-Cellulose hinsichtlich ihrer Staudinger-Indices etwa im Bereich der Hexylcellulosen, die nach dem Verfahren von Kondo hergestellt wurden.

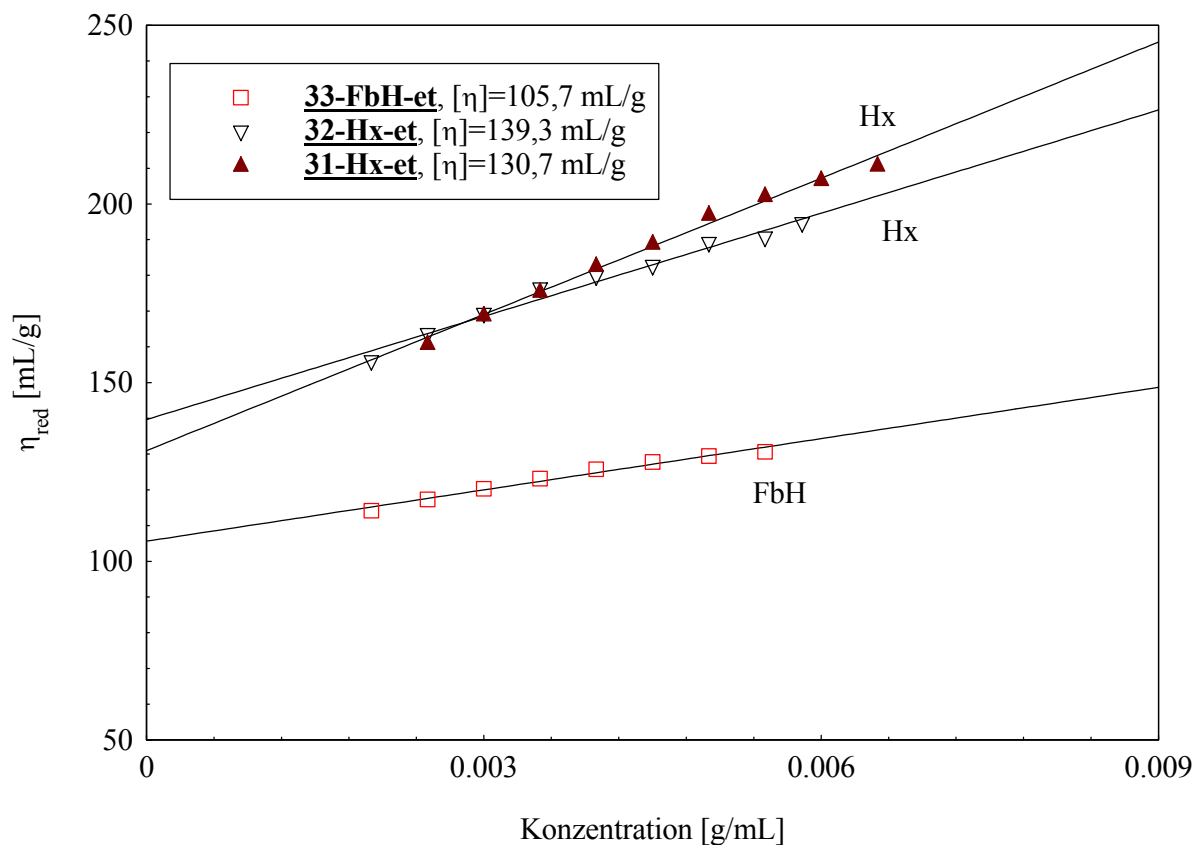


Abbildung 35: Huggins-Plots zweier unterschiedlich präparierter Hexylcellulosen im Vergleich zu FbH-Cellulose mit einem DS_F -Wert von 0,23. Messung in $CHCl_3$ bei 30 °C mit einem Ubbelohde-Verdünnungviskosimeter.

Die Verringerung des Staudinger-Index und der Huggins-Konstante von **33-FbH-et** im Vergleich zu Hexylcellulose lassen vermuten, dass im Fall der FbH-Cellulose ein etwas stärkerer Abbau während der Synthese statt gefunden hat. Die Synthesedurchführung gab darauf jedoch keinen Hinweis. Eine andere denkbare Ursache ist, dass das hydrodynamische Volumen der FbH-Cellulose im Vergleich zu Hexylcellulose entgegen allen Erwartungen nicht vergrößert, sondern sogar verringert ist. Eine endgültige Klärung der Ursache konnte an dieser Stelle noch nicht erfolgen.

5.3.3.3 Charakterisierung durch Lichtstreuung und GPC

Die im Rahmen der Arbeit synthetisierten FbH-Cellulosen sowie das zugehörige Modellsystem Hexylcellulose wurden durch GPC-Messungen mit nachgeschalteter Lichtstreuung (GPC-MALLS) charakterisiert. Aus einer solchen Messung erhält man die absoluten Molekulargewichte sowie Informationen über Form und Dimension der gelösten Makromoleküle. Aus der Verteilung können die Mittelwerte der Molekulargewichte M_n und M_w berechnet und den aus der Lichtstreuung erhaltenen Mittelwerten der Trägheitsradien $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ zugeordnet werden. Zudem ist die Bestimmung der Molekulargewichtsabhängigkeit von $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ möglich.

Der in eine Polymerlösung einfallende Lichtstrahl mit der Intensität I_0 und der Wellenlänge λ wird an den Makromolekülen in alle Richtungen gestreut. Die Grundgleichung zur Beschreibung der Lichtstreuung lautet [11]:

$$\frac{Kc}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w} \quad \text{Gleichung 8}$$

K ist eine optische Konstante (Debyesche Konstante), in die der Brechungsindex des Lösungsmittels n_0 , das Quadrat des Brechungsinkrements dn/dc des gelösten Polymers sowie die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts eingehen. Der Wert dn/dc muss für jede Probe separat mit Hilfe eines Differentialrefraktometers bestimmt werden.

Um die Winkelabhängigkeit der Streustrahlung i_Θ zu beschreiben, benutzt man das sogenannte Rayleigh-Verhältnis R_Θ [72]:

$$R_\Theta = \frac{i_\Theta r^2}{I_0 (1 + \cos^2 \Theta)} \quad \text{Gleichung 9}$$

Dabei beschreibt r der Abstand zwischen dem Detektor und dem Streuzentrum. Bei großen Polymeren treten intermolekulare Interferenzen auf, die abhängig von der Struktur des Makromoleküls sind. Ihr Einfluß auf die Streuung wird mit Hilfe der Streufunktion P_Θ beschrieben, die abhängig von Molekülgröße und Molekülform ist. Zusätzlich berücksichtigt man mit dem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten A_2 , dass bei größeren Polymerkonzentrationen P_Θ auf Grund intermolekularer Wechselwirkungen nicht mehr direkt zu c proportional ist [72]:

$$\frac{Kc}{R_{\Theta}} = \frac{1}{M_w P_{\Theta}} + 2A_2c \quad \text{Gleichung 10}$$

P_{Θ} ist definiert als Quotient aus der Streuintensität des Teilchens beim Streuwinkel Θ , dividiert durch diejenige beim Streuwinkel Null, bei dem keine Interferenzerscheinungen vorliegen. Bei $\Theta=0^\circ$ wird P_{Θ} gleich 1 und man erhält für verdünnte Lösungen wieder Gleichung 8.

Nach Guinier gilt für die Streufunktion P_{Θ} [72]:

$$P_{\Theta} = 1 - \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \langle s^2 \rangle \sin^2 \frac{\Theta}{2} \quad \text{Gleichung 11}$$

Aus der Streufunktion können also die Trägheitsradien der Makromoleküle berechnet werden. Aus deren Molekulargewichtsabhängigkeit sind Aussagen über die Molekülgestalt möglich.

Misst man sowohl die Konzentrationsabhängigkeit als auch die Winkelabhängigkeit der Streuintensität einer Polymerlösung, erfolgt die Auswertung der Messdaten in der Regel durch den sogenannten Zimm-Plot. Trägt man Kc/R_{Θ} gegen $\sin^2(\Theta/2)+c$ auf und extrapoliert Θ gegen 0, erhält man eine Gerade mit der Steigung $2A_2$. Extrapoliert man c gegen 0, kann man aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse $1/M_w$ und aus der Steigung der Gerade das Quadrat des mittleren Trägheitsradius $\langle s^2 \rangle$ bestimmen. Dieser beschreibt den mittleren Abstand aller Kettenglieder vom Kettenschwerpunkt. Mit der Lichtstreuung erhält neben der Charakterisierung durch das Molekulargewicht mit $\langle s^2 \rangle$ eine Kenngröße, die Aussagen zur Molekülstruktur in Lösung erlaubt.

Ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung der Gestalt von Makromolekülen ist die Molekulargewichtsabhängigkeit von $\langle s^2 \rangle$. Für ein lineares Knäuel gilt:

$$\langle s^2 \rangle \propto M^{\nu} \quad \text{Gleichung 12}$$

Für ein ideales Knäuel nimmt der Exponent ν den Wert 0,5 an. Wirken im Knäuel zusätzliche Solvationskräfte und treten intramolekulare Wechselwirkungen auf, so dass nicht mehr alle Volumenelemente des Knäuels für dessen Segmente zugänglich sind, expandiert das Knäuel und ν nimmt Werte zwischen 0,6 bis 0,7 an. Für gelöste Stäbchen ist $\nu=1$, während Zylinder Werte zwischen 0,5 bis 1 aufweisen. Kompakte Strukturen besitzen ν -Werte zwischen 0,5 und 0,33 (Grenzfall der Kugel) [72]. Trägt man $\log(\langle s^2 \rangle^{1/2})$ gegen $\log M$ auf, erhält man ν aus der Steigung.

Die für die Bestimmung von M_w benötigten Brechungsinckremente dn/dc wurden separat gemessen und sind in Abbildung 36 dargestellt. Die Messwerte dn/dc steigen erwartungsgemäß linear mit dem Substitutionsgrad an, so dass Brechungsinckremente für andere Werte von DS_F in guter Näherung intra- bzw. extrapoliert werden können. Die lineare Abhängigkeit der dn/dc -Werte vom Substitutionsgrad zeigt andererseits, dass die DS_F -Bestimmung mittels 1H -NMR eine zuverlässige Bestimmungsmethode darstellt. Tabelle 9 fasst nochmals die verschiedenen Messwerte zusammen.

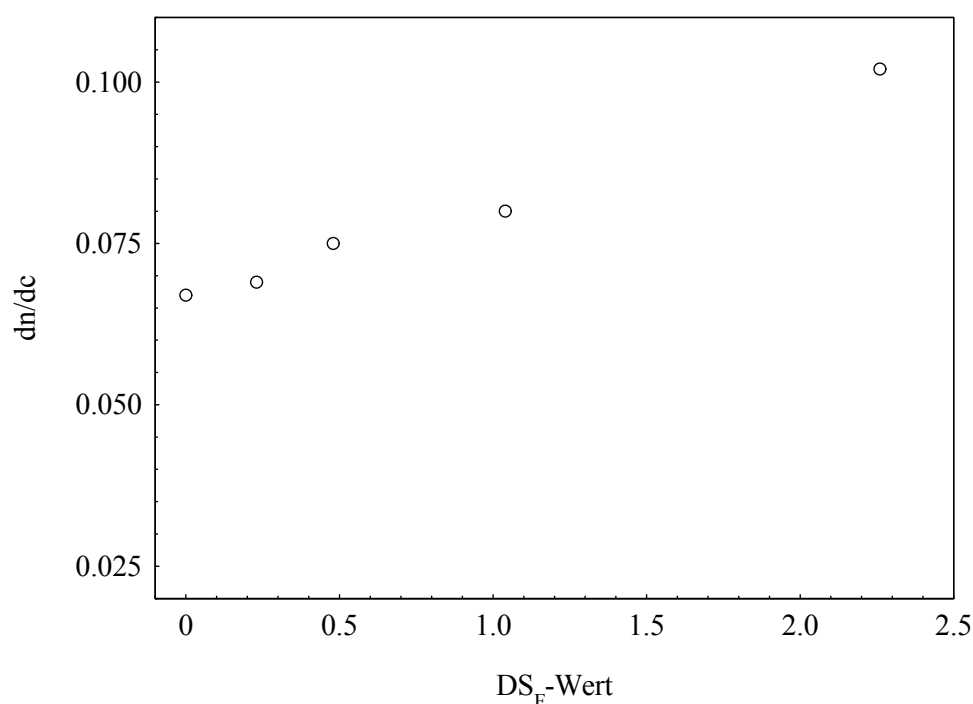


Abbildung 36: Auftragung der Brechungsinckremente dn/dc von Hexylcellulose und einer homologen Reihe von FbH-Cellulosen als Funktion von DS_F .

Tabelle 9: Gemessene Brechungsinckremente dn/dc in Abhängigkeit von DS_F von Hexylcellulose und verschiedenen FbH-Cellulosen.

Derivat	DS_F exp.	dn/dc
<u>40-Hx-et</u>	0	0,067
<u>33-FbH-et</u>	0,23	0,069
<u>35-FbH-et</u>	0,48	0,075
<u>36-FbH-et</u>	1,04	0,08
<u>39-FbH-et</u>	2,26	0,102

Bei GPC-Messungen an den FbH-Cellulosen traten bei Proben, die höhere Anteile an Ferrocensubstituenten enthielten (ab DS_F 1,44), bimodale Elutionskurven auf (Abbildung 37). Neben einem starken Signal bei niedrigen Elutionsvolumina findet man einen Peak bei hohen Elutionszeiten, der auf niedermolekulare Fraktionen schließen lässt. Die Elutionskurven dieser niedermolekularen Anteile im Molekulargewichtsbereich von ca. 10^3 sind in Abbildung 38 nochmals separat dargestellt.

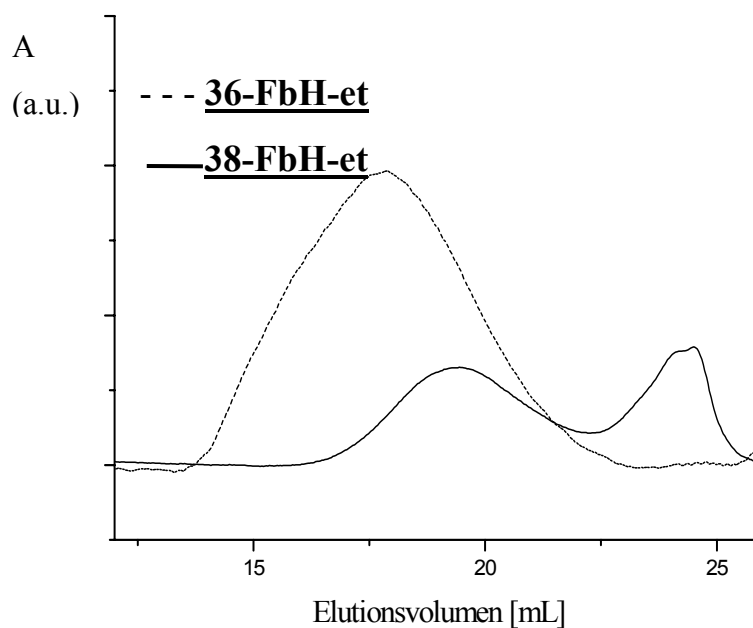


Abbildung 37: GPC-Elugramme von **38-FbH-et** ($DS_F=1,8$) und **36-FbH-et** ($DS_F=1,04$), aufgen. mit THF als Elutionsmittel.

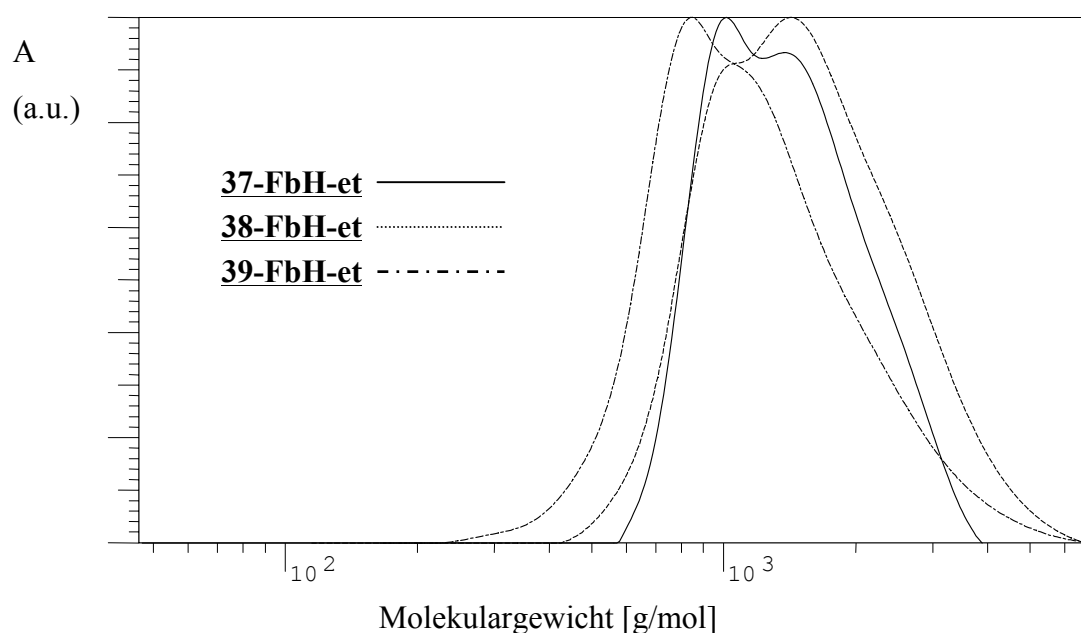


Abbildung 38: Elutionskurven der niedermolekularen Anteile von FbH-Celluloseproben mit DS_F -Werten von 1,44, 1,80 und 2,26. Lösungsmittel THF, $\lambda=254$ nm.

Die außerordentlich niedrigen Molekulargewichte dieser Fraktionen lassen auf Nebenprodukte der Derivatisierung bzw. um stark abgebaute Cellulosederivate schließen. Die Möglichkeit, dass es sich um unvollständig substituierte Derivate handelt, kommt nicht in Betracht, da diese durch intra- und intermolekulare Wechselwirkungen gelieren und bei der Proben-vorbereitung im Spritzenfilter zurück gehalten würden. Eine andere Möglichkeit wäre, dass es sich um oligomere Derivate handelt, die durch Kettenabbau entstanden sind. Aufgrund ihres geringen Molekulargewichts können die niedermolekularen Anteile jedoch nicht im MALLS-Spektrum detektiert werden und eine Identifizierung über das absolute Molekulargewicht ist daher nicht möglich. Bei der weiteren Auswertung der Messungen wurden diese Peaks daher nicht berücksichtigt.

Über die Auswertung der GPC-MALLS-Kopplung wurden nachfolgend die Molekulargewichte M_w für die hochmolekularen Produktfraktionen bestimmt. In Abbildung 39 ist für verschiedene FbH-Cellulosen sowie das Referenzsystem Hexylcellulose das Molekulargewicht gegen das Elutionsvolumen aufgetragen; die zugehörigen Elugramme des Lichtstreuendetektors sind unterlegt. Auf die Abbildung mehrerer Hexylcellulosen konnte verzichtet werden, da die Messkurven immer denselben Verlauf zeigten und einzelne Messkurven nur leicht parallel verschoben waren, was die gute Reproduzierbarkeit dieses Systems belegt. Bis zu einem DS_0 -Wert von 1,04 verlaufen die Messkurven annähernd linear. Bei höheren Werten ist dies nicht mehr der Fall. Daraus wird deutlich, dass sich bei den letztgenannten Proben die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht verändert.

Bei den FbH-Cellulosen würde man bei Vorliegen nur sterischer Beeinflussung durch die voluminösen Substituenten erwarten, dass die Trägheitsradien bereits bei geringen DS_F -Werten schon höhere $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ -Werte als die Referenz aufweisen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es zeigt sich überraschenderweise, dass im Gegenteil das hydrodynamische Volumen mit steigendem Anteil an Ferrocen-Substituenten für ein bestimmtes Molekulargewicht deutlich abnimmt. Dies weist darauf hin, dass sich die Ketten durch Anwesenheit der Ferrocen-Substituenten nicht etwa strecken, sondern kontrahieren. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Viskosimetrie, jedoch in völligem Widerspruch zu den Erwartungen.

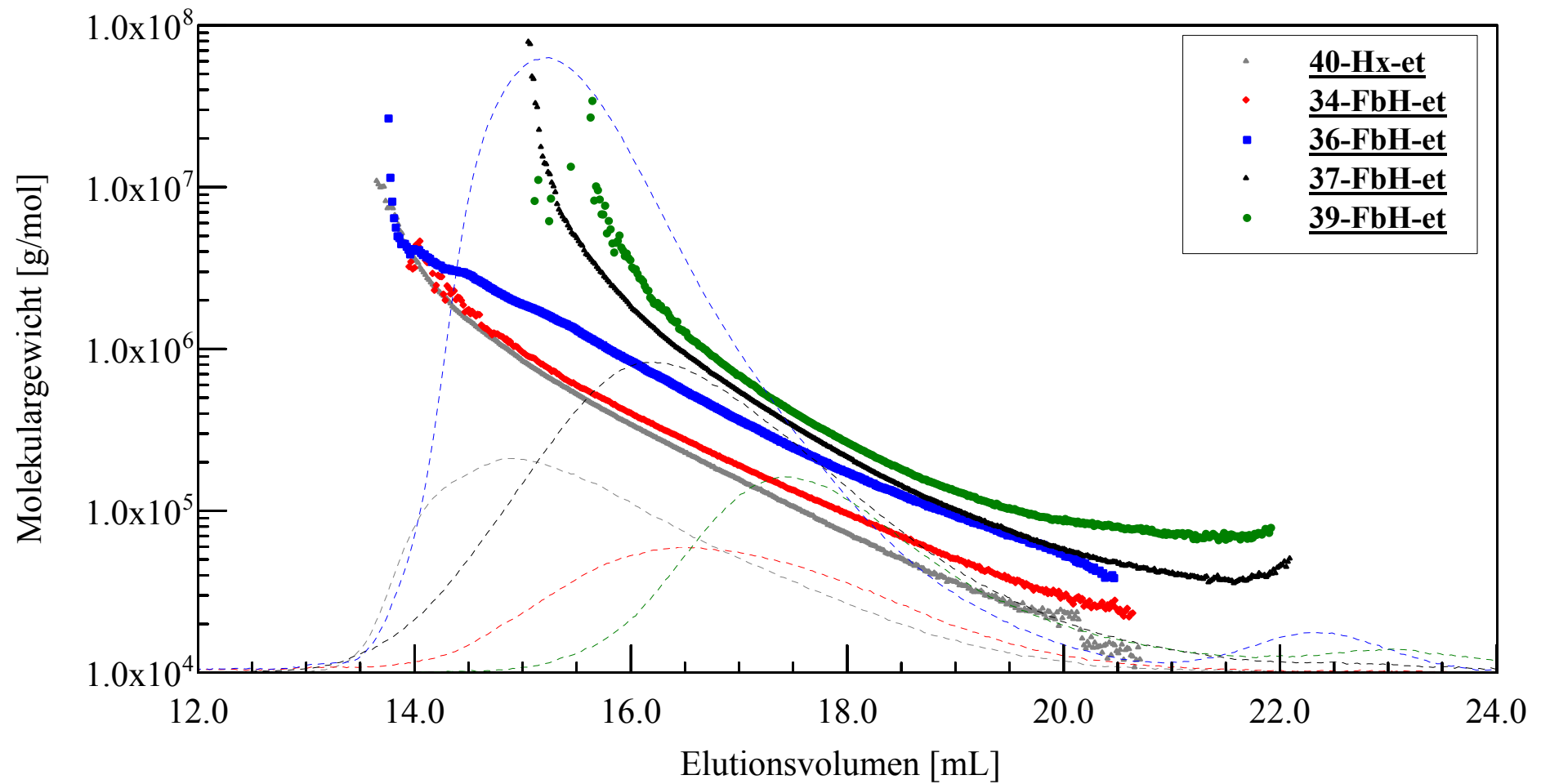


Abbildung 39: Auftragung der Molekulargewichte verschieden stark mit Ferrocen substituierter FbH-Cellulosen sowie des Referenzsystems Hexylcellulose gegen das Elutionsvolumen. Unterlegt sind die zugehörigen Elugramme des Lichtstreuendetektors.

Die Werte von M_n , M_w und P sowie die mittleren Trägheitsradien der in Abbildung 39 gezeigten Proben sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Bei den Molekulargewichten existiert keine einheitliche Abhängigkeit von DS_F . Die Werte schwanken um einen Faktor von etwa 2. Dies ist ein Zeichen für die schwierige Reproduzierbarkeit der Umsetzungen, insbesondere im Hinblick auf den Kettenabbau. Die Polydispersität von **39-FbH-et** liegt deutlich unter den anderen Werten, da in diesem Fall nur der höhermolekulare Peak der bimodalen Verteilung berücksichtigt wurde. Bei **37-FbH-et** und **38-FbH-et** sind hingegen bereits niedermolekulare Schultern im Elutionspeak der hochmolekularen Fraktion erkennbar, die in den P -Wert einfließen. Daher ist P hier größer. Im Rahmen der Messgenauigkeit weisen die übrigen Polymere ähnliche Polydispersitäten auf wie ihr Referenzsystem Hexylcellulose.

Tabelle 10: M_n - und M_w -Werte, Polydispersitäten P und mittlere Trägheitsradien $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ von FbH-Cellulosen aus der GPC-MALLS-Kopplung.

Derivat	DS_F	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	P	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ [nm]
40-Hx-et	0	46 230	200 100	4,33	38,2
34-FbH-et	0,22	56 690	126 600	2,23	22,4
35-FbH-et	0,48	119 900	353 700	2,95	36,5
36-FbH-et	1,04	147 000	480 700	3,27	41,7
37-FbH-et	1,44	82 730	252 700	3,06	21,5
38-FbH-et	1,80	23 780	105 000	4,42	11,9
39-FbH-et	2,26	131 600	226 200	1,72	17,3

Um die Molekülgestalt in Lösung zu beschreiben, wurde Gleichung 12 herangezogen. Mit ihr lassen sich über die Molekulargewichtsabhängigkeit des Trägheitsradius Aussagen über die Gestalt des Polymers treffen, da bei der GPC-MALLS-Messung einer breiter verteilten Probe sowohl das Molekulargewicht als auch der Trägheitsradius kontinuierlich aufgezeichnet werden können. Dazu wurden die in der Lichtstreuung ermittelten Molekulargewichte in einem doppelt logarithmischen Diagramm gegen den Trägheitsradius aufgetragen. Abbildung 40 zeigt die Auftragung $\log(\langle s^2 \rangle^{1/2})$ gegen $\log M_w$ für verschiedene Celluloseether. Im zuverlässigen Arbeitsbereich von ca. $2 \times 10^5 \leq M_w \leq 2 \times 10^6$ werden bei allen Präparaten weitgehend lineare Abhängigkeiten für $\log(\langle s^2 \rangle^{1/2})$ als Funktion von $\log M_w$ beobachtet. Auch im Bereich oberhalb 2×10^6 g/mol detektiert der Lichtstredetektor Signale von Makromolekülen; das dazugehörige Detektorsignal ist jedoch aufgrund des niedrigen Polymeranteils sehr ungenau. Unterhalb 2×10^5 g/mol zeigt der Lichtstredetektor nur ein schwaches Signal, da hier für diese Detektionsmethode zu niedermolekulare Bestandteile

eluieren. UV-vis- bzw. RI-Detektor sprechen dagegen sehr genau auf die enthaltene Konzentration dieser oligomeren Anteile in der Probe an. Korreliert das Messprogramm beide Kurven für die Auswertung, kommt es außerhalb der genannten Grenzen zu Messwerten mit großen Fehlerabweichung. Diese Bereiche wurden daher für die weiteren Auswertungen nicht berücksichtigt.

Eindeutig zeigt sich aus der Auftragung ein Zusammenhang zwischen dem mittleren Trägheitsradius und DS_F . Bis zu einem DS_F von ca. 1 (**36-FbH-et**) sind keine signifikanten Änderungen des Kurvenverlaufs im Vergleich zu Hexylcellulose erkennbar, abgesehen von einer leichten Verschiebung der Gerade hin zu höheren Molekulargewichten, die auf einer höheren Masse der Fc-substituierten AHG beruht. Der Wert von $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ sinkt danach deutlich mit zunehmendem DS_F . Dieser Effekt könnte sowohl auf einer durch den steigenden DS_F höheren Massenbelegung des Molekülfadens beruhen als auch auf einer Änderung der Molekülstruktur. Bei den hochsubstituierten Proben zeigt der Trägheitsradius zudem eine sehr geringe Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Der geringe $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ -Wert von Cellulosederivaten mit einem hohen Anteil Ferrocensubstitution ist ein Zeichen für eine sehr kompakte Lösungsstruktur. Dies wird durch die geringe M_w -Abhängigkeit von $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ bestätigt, da ohnehin kompakten Moleküle nur schwer weiter kontrahierbar sind.

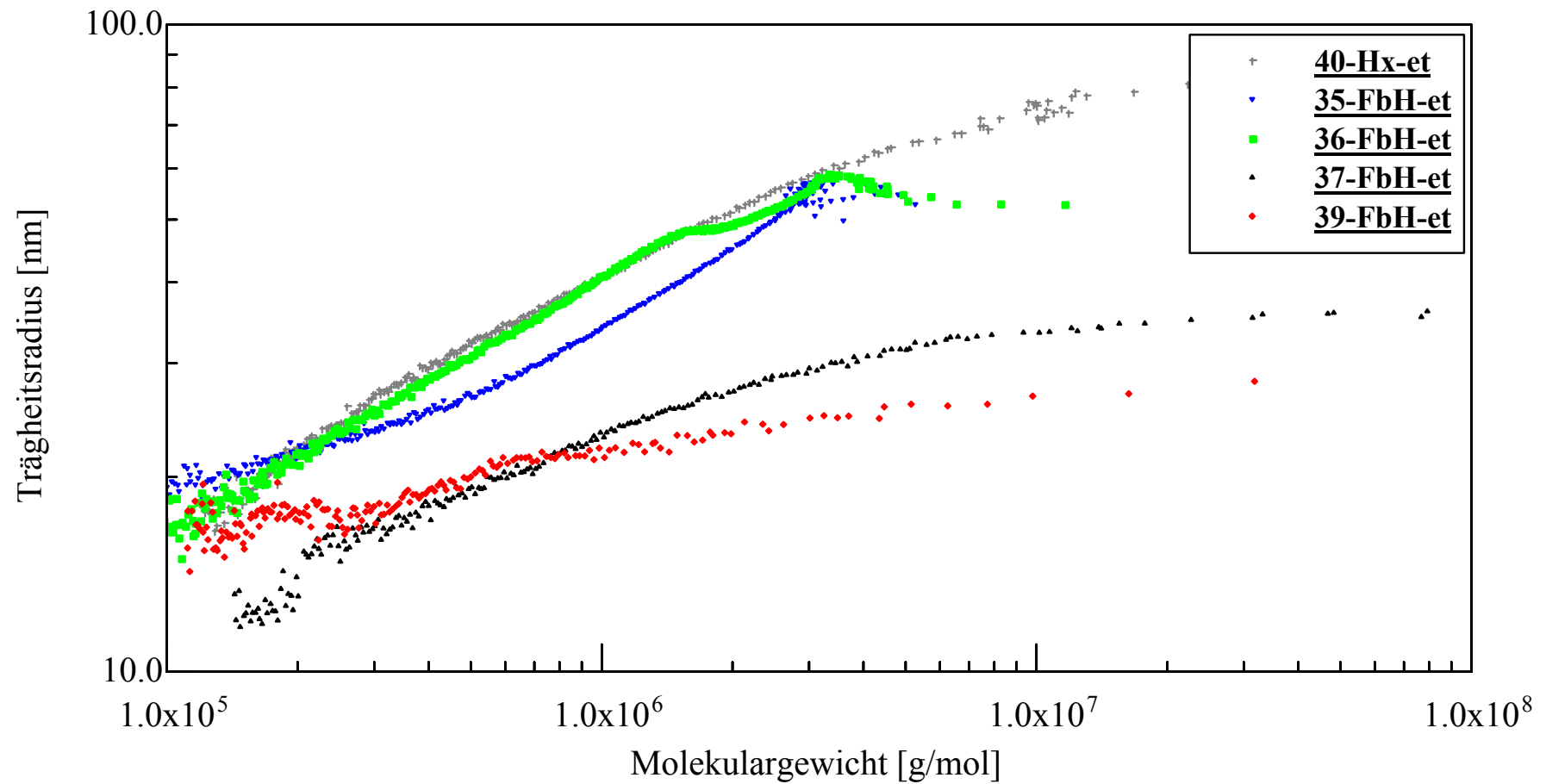


Abbildung 40: Auftragung des Trägheitsradius gegen das Molekulargewicht für vier unterschiedlich stark mit Ferrocen substituierte FbH-Cellulosen sowie Hexylcellulose als Referenz.

Tabelle 11 fasst neben den mittleren Trägheitsradien $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ auch die ν -Werte zusammen, die aus den Steigungen in Abbildung 40 bestimmt wurden. Für die Ermittlung von M_w und dem Trägheitsradius wird die Methode nach Debye verwendet. Diese benutzt eine Auftragung von $R(\Theta)/Kc$ gegen $\sin^2(\Theta/2)$ für jede einzelne Fraktion [83].

Tabelle 11: Mittlere Trägheitsradien $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ und Steigungen ν für FbH-Cellulosen und Hx-Cellulose im Vergleich.

	<u>40-Hx-et</u>	<u>34-FbH-et</u>	<u>35-FbH-et</u>	<u>36-FbH-et</u>	<u>37-FbH-et</u>	<u>39-FbH-et</u>
DS_F	0	0,22	0,48	1,04	1,44	2,26
M_w [g/mol]	200 100	126 600	353 700	480 700	252 700	226 200
$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ [nm]	41,2	22,5	37	41,7	21,7	20
ν	0,43	0,51	0,41	0,39	0,3	0,27

Bei den Steigungen ν weisen nur die Proben **37-FbH-et** und **39-FbH-et** mit 0,3 und 0,27 ν -Werte deutlich unter denen der Referenzprobe auf. Die anderen Proben liegen mit Werten zwischen ca. 0,4 und 0,5 im Bereich der Hexylcellulose oder sogar darüber. Sie entsprechen den Daten gut löslicher Cellulosederivate, z.B. Nitrocellulose, die einen ν -Wert um ca. 0,5 besitzen und in Lösung als Θ -Knäuel vorliegen [44, 84, 85]. Schließt man aus diesen Zahlenwerten auf die Lösungsstrukturen, dann sollten alle Ether bis DS_F = 1,04 in Lösung die Struktur eines Knäuels besitzen. Darüber liegen – entgegen der Erwartung – nicht etwa stäbchenförmige, sondern noch kompaktere Strukturen vor, die bis in den Grenzbereich der harten Kugel reichen und deren ν -Wert sogar etwas unter den hierfür zu erwartenden Wert sinkt. Die kompaktere Struktur wird auch durch die Werte für den mittleren Trägheitsradius bestätigt, die bei etwa gleichen Molekulargewichten der Proben **37-FbH-et** und **39-FbH-et** etwa um den Faktor 2 kleiner sind als die der reinen Hexylcellulose.

Um die Ermittlung von ν zu demonstrieren, zeigt Abbildung 41 beispielhaft den Verlauf des Trägheitsradius in Abhängigkeit vom Molekulargewicht für **37-FbH-et** (DS_F 1,44). Im Anfangsbereich der Kurve beträgt die Steigung ν der Geraden 0,3. Diese sinkt im weiteren Verlauf auf kleinere Werte. Das bedeutet, dass die Lösungsstrukturen mit höherem Molekulargewicht kompakter werden. Für eine bessere Abschätzung von $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ müsste der exakte Ausdruck der Streufunktion P_Θ für die betrachteten Moleküle bekannt sein. Dieser

berücksichtigt Molekularstruktur und Molmassenverteilung der Polymerprobe. Für die hergestellten Celluloseether ist P_{Θ} jedoch nicht bekannt.

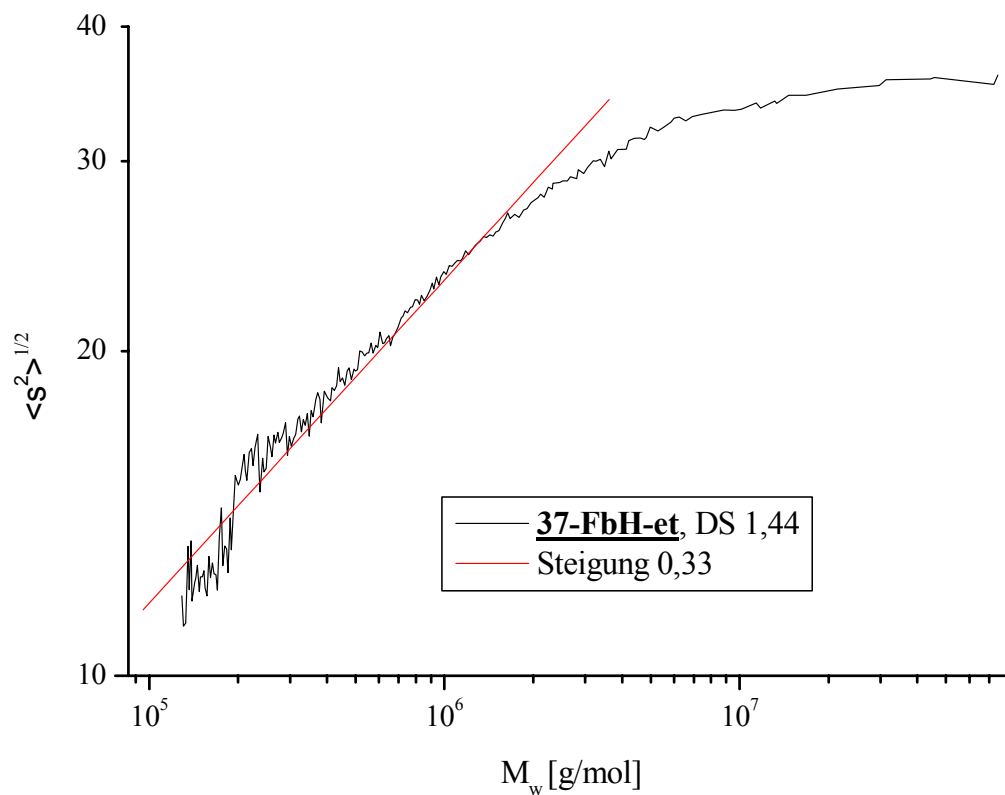


Abbildung 41: Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht am Beispiel von **37-FbH-et** (DS_F 1,44).

Für das offensichtliche Schrumpfen des Knäuels mit zunehmendem DS_F sind verschiedene Gründe denkbar. Eine Möglichkeit besteht in der Bildung helicaler Strukturen in Lösung. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da für deren Bildung im allgemeinen regelmäßig wiederkehrende Strukturen innerhalb der Polymerkette auftreten müssten, die für die Bildung der Helix verantwortlich sind. Auch eine Verzweigung zu dendritischen Strukturen während der Reaktion kann ausgeschlossen werden. Einen Einfluss auf die Messwerte kann auch die Fadengestalt der FbH-Cellulosen haben. Mit zunehmendem Anteil an Ferrocen in der Kette verändert sich das Verhältnis von der Fadendicke zur Fadenlänge, so dass das Molekül eine scheinbare Verkürzung erfährt. Dieser Effekt ist jedoch zu gering, um das starke Abnehmen der Trägheitsradien zu erklären. Für die kompakte Knäuelstruktur kommen als letzte Möglichkeit starke intramolekulare Wechselwirkungen in Frage. Derartige Effekte sind auch für unvollständig substituierte Cellulosen bekannt, deren v -Werte z.T. auf 0,2 abnehmen können [84]. Das Abnehmen von v mit steigendem Molekulargewicht sowie die Verringerung auf Werte kleiner 0,33 könnte somit prinzipiell auf Aggregation zurück zu führen sein [84]:

Supramolekulare Aggregate können bei Polymeren mit Molekulargewichten über 10^6 oft beobachtet werden [75]. Der auftretende Effekt ist jedoch relativ stark und die molekulare Charakterisierung der hier untersuchten Polymere belegt einen Gesamsubstitutionsgrad nahe 3, so dass noch ein weiterer Effekt greifen muss. Es wäre z.B. möglich, dass bereits ein geringer Anteil an oxidierten Ferrocensubstituenten ionische Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten und damit eine Kontraktion der Struktur verursacht. Die Bildung von Ferrocenium-Ionen findet vermutlich auch in verdünnter Lösung statt. Allerdings sollte bei Bildung von Ferrocenium-Ionen auf Basis früherer Erfahrungen eine starke Gelbildung zu beobachten sein. Diese war während der Synthesen von FbH-Cellulosen jedoch nicht stärker als bei der Synthese reiner Hexylcellulosen. Auch diese Erklärung für die unerwartete Knäuelkontraktion scheint damit ungenügend. Für die Erklärung, dass sich nur eine geringe Anzahl ionischer Gruppen bildet, die zwar die Kontraktion bewirkt, für eine echte Gelbildung aber noch nicht ausreicht, spricht der Befund, dass die Schrumpfung der Knäuel erst bei hohen DS_F -Werten eintritt. Entsprechend würde der geringe Anteil oxidierter Ferrocengruppen bei niedrigeren DS_F -Werten für eine beobachtbare Kontraktion der Knäuel nicht ausreichen. Während also der Befund eindeutig ist, gelang es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht, die Ursache für den überraschenden Effekt eindeutig zu identifizieren.

5.3.4 Synthese von mit 6-Ferrocenyl-hexylbromid substituierten Celluloseether

Die mit dem zweiten Ferrocenderivat, dem 6-Ferrocenylhexylbromid, substituierten Celluloseether vom Typ FhH wurden ebenfalls mit der Methode nach Seufert bei Raumtemperatur hergestellt. Der Spacer ist hier im Vergleich zum Fb-System um zwei Kohlenstoffe verlängert, so dass mit diesem Substituenten die Auswirkungen der sterisch anspruchsvollen Substituenten erst bei sehr hohen DS_F -Werten erwartet wurden. Als Cosubstituent diente wiederum Hexylbromid. Nach Abtrennung der Produkte in Wasser/ CH_2Cl_2 -Emulsionen und Reinigung erhielt man orangerote bis orangebraune Feststoffe, die gegenüber reiner Hexylcellulose deutlich spröder sind. Der erzielte Substitutionsgrad wurde analog zu den FbH-Cellulosen über die Auswertung der 1H -NMR-Spektren bestimmt. Tabelle 12 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 12: Aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelte und aus dem Reagenzienverhältnis errechnete DS_F -Werte für die hergestellten FhH-Cellulosen.

Probe	DS_F stöchiom.	DS_F exp.
<u>41-FhH-et</u>	0,22	0,54
<u>42-FhH-et</u>	1,98	1,37
<u>43-FhH-et</u>	3,0	<i>unlöslich</i>

Bei den FhH-Cellulosen **41-FhH-et** und **42-FhH-et** erkennt man aus den DS_F -Werten, dass trotz gleichzeitiger Zugabe sowohl des Ferrocenylhexylbromids als auch des Hexylbromids deren Verhältnis im Ausgangsmaterial im Produkt nicht exakt wieder gefunden wird. Bereits bei niedrigen DS_F -Werten weicht der experimentell bestimmte DS_F -Wert stark vom stöchiometrisch erwarteten Wert ab. Der Reaktionsverlauf selbst bietet keine Erklärung für diese unerwartete Abweichung, zumal, da die Abweichungen weder stets zu Gunsten noch stets zu Ungunsten des Ferrocen-haltigen Substituenten waren. Damit scheidet auch die Erklärung aus, dass eine sterische Hinderung benachbarter voluminöser Substituenten während der Veretherung hier eine Rolle spielt. Die Frage nach den Ursachen dieser Abweichungen muss offen bleiben, da es im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr möglich war, hier systematische Studien anzuschließen.

Die Synthese des Cellulosederivats **43-FhF-et** mit einem erwarteten DS_F -Wert von 3 verlief grundlegend anders als die Synthesen der FhH-Cellulosen mit niedrigen DS_F -Werten. Die Reaktionsmischung nahm nach der vollständigen Zugabe des Reagenzes sehr schnell einen grünlichen Farbton an, der sich über die gesamte Reaktionszeit nicht mehr verändert. Nach der Aufarbeitung erhielt man einen spröden, schwarzbraunen Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln nicht mehr löslich war.

Die Farbe der Reaktionsmischung sowie die Unlöslichkeit des Produkts lassen auf oxidative Nebenreaktionen des Ferrocens schließen, die zur physikalischen Vernetzung der Cellulose über die entstehenden Ferrocenium-Ionen führen. Offensichtlich gewinnt diese Nebenreaktionen mit steigendem Ferrocenanteil in der Reaktionsmischung und am Celluloserückgrat deutlich an Bedeutung. Aufgrund dieser Nebenreaktion ist hochgradig mit Ferrocen-Substituenten versehene Cellulose vermutlich nur unter extremen O_2 -Ausschluss während der Synthese und Aufarbeitung erhältlich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang dies jedoch nicht.

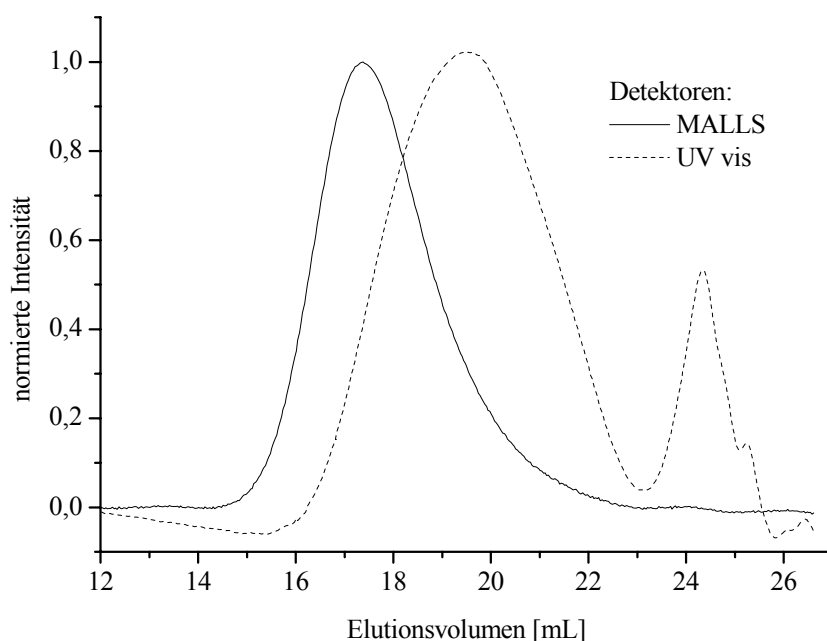


Abbildung 42: GPC-Kurven und Lichtstreukurven von **42-FhH-et**.

Die löslichen FhH-Cellulosen wurden anschließend bezüglich ihrer Molmasse und ihrer Lösungseigenschaften orientierend untersucht. Abbildung 42 zeigt die GPC-Elutionskurven der Cellulose **42-FhH-et**, erhalten einmal mit einem UV-vis-Detektor und einmal mit einem Lichtstredetektor. Es wird deutlich, dass die FhH-Cellulose mit höherem DS_F -Wert wie zuvor die FbH-Cellulosen im UV-Signal Hinweise auf einen niedermolekularen Anteil geben, der ein Molekulargewicht $M_{w,app}$ von ca. 8500 g/mol aufweist. Eine mögliche Ursache dafür sind oligomere Abbau- und Nebenprodukte, die während der Synthese entstanden sind. Das mittlere Molekulargewicht $M_{w,app}$ des Hauptprodukts beträgt ca. 380 000 g/mol. Der mittlere Trägheitsradius wurde zu 25 nm bestimmt. Der Wert liegt damit deutlich unter dem Referenzwert reiner Hexylcellulose von knapp 42 nm. Hieraus wird unmittelbar deutlich, dass auch bei dem Cellulosederivat **42-FhH-et** eine wesentlich kompaktere Lösungsstruktur vorliegt, als dies bei Hexylcellulose der Fall ist.

Der Exponent ν , mit dem die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht beschrieben werden kann, nimmt bei dieser Probe maximal Werte von 0,16 an. Die Knäuelung ist somit hier noch stärker ausgeprägt als bei den FbH-Cellulosen. Für kompakte Lösungsstrukturen, die ohne spezielle zusätzliche Effekte entstehen, würde man einen Wert zwischen 0,33 und 0,5 erwarten [72]. Geht man davon aus, dass eine partielle Oxidation der Ferrocensubstituenten und in Konsequenz dessen eine intramolekulare Nebenvalenzvernetzung Ursache der kompakten Lösungsstruktur ist, wäre dies zu verstehen,

wenn man annimmt, dass bei FhH-Cellulosen die Ferrocenium-Ionen aufgrund des verlängerten Spacers die intramolekulare Vernetzung leichter erzielen als im Fall der kürzeren Butylspacer bei den FbH-Cellulosen. Auch die Erklärung der Knäuelkontraktion über die Mikrophasenseparation würde die hier gezeigte Tendenz untermauern.

5.3.5 Synthese Terpyridin-funktionalisierte Celluloseether

Das in Kapitel 5.3.1 vorgestellte Konzept zur Veretherung der Cellulose mit lateralen Komplexliganden wurde durch die Umsetzung von Cellulosetriacetat mit 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brom-methylphenyl)-pyridin (ttp-CH₂Br) realisiert. Obwohl sich nach den Voruntersuchungen die Anbindung aromatischer Substituenten bei erhöhter Temperatur empfiehlt, wurde die Derivatisierung bei Raumtemperatur durchgeführt, da bei erhöhten Temperaturen die Quaternisierung der Pyridyl-Funktionen mit Benzylbromid als starke Nebenreaktion auftrat (Menschutkin-Reaktion).

ttp-CH₂Br ist in DMSO gut löslich und daher während der Synthese einfach zu dosieren. Als Cosubstituent wurde Benzylbromid eingesetzt, um Reaktivitätsunterschiede zwischen den beiden Reagenzien zu vermeiden und den DS_F-Wert über die stöchiometrischen Verhältnisse möglichst genau einstellen zu können. Die Polymere wurden nach 8 d Reaktionszeit durch Ausfällung in Wasser/Methanol-Gemischen erhalten und durch erneutes Lösen und Fällen gereinigt. Die Reaktionen führten zu weißen bis leicht violetten Substanzen. Ein erheblicher Anteil der Proben erwies sich dabei stets als unlöslich. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden daher nur mit dem in organischen Lösungsmitteln löslichen Anteil des Reaktionsprodukts durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren der erhaltenen TpB-Ether belegen eindeutig die gewünschte Konstitution der Produkte. Allerdings lassen sie sich leider nicht so präzise quantitativ auswerten, da sich die Signalbereiche von Terpyridin- und Benzylfunktion überlagern. Eine Abschätzung des DS_F ist jedoch dennoch möglich, wenn man die Signalintensität des Cellulosebereichs mit der der Terpyridin-Signalgruppe unter Betrachtung nur der Wasserstoffatome 1, 4 und 7 vergleicht. Für den TpB-Ether **44-TpB-et** ergibt sich dabei ein DS_F von 0,7.

Eine Alternative für eine verbesserte NMR-Auswertung böte die Synthese mit einem anderen Cosubstituent, z.B. Hexylbromid, da hier keine Signalüberlagerung auftritt. Bei der Wahl ist jedoch vorab nicht abschätzbar, ob die Reaktivitäten der Reagenzien einander ähnlich sind und sich somit der DS_F-Wert über die Stöchiometrie der Edukte einstellen lässt.

Ein möglicher Grund für die schlechte Löslichkeit der Hauptmenge des Produkts könnte eine Quaternisierung der Terpyridin-Derivate durch Benzylbromid sein. Das entstehende Produkt wäre dann ein Polyelektrolyt und sollte in polareren Lösungsmitteln wie DMAc oder DMF eine bessere Löslichkeit aufweisen. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Daher ist als Hauptursache für die schlechte Löslichkeit die unvollständige Veretherung anzunehmen. Um zu prüfen, ob es sich bei den unlöslichen Produkten tatsächlich um nur unzureichend substituierte Cellulosederivate handelt, wurden in weiteren Modellreaktionen Benzylcellulosen unter Verwendung von Benzylbromid synthetisiert. Die Synthesen erfolgten ebenfalls bei Raumtemperatur nach der Methode Seufert.

Auch bei diesen Synthesen reiner Benzylcellulose mit Benzylbromid als Reagenz wurden nur Produkte mit einem großen Anteil an schwer löslicher Substanz erhalten. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass Benzylbromid unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein wenig effektives Veretherungsreagenz darstellt. Der Befund ist zunächst überraschend, da Benzylbromide bessere Alkylierungsmittel sind als Benzylchloride. Ihre Reaktivität begünstigt jedoch auch Nebenreaktionen, wie z.B. die Bildung von Benzylalkohol durch Hydrolyse, so dass ein relativ großer Anteil des Reagenzes schnell nicht mehr für die Veretherung mit der Cellulose zur Verfügung steht. Dieser Effekt tritt vermutlich auch bei dem hier für die Veretherung eingesetzten Terpyridinderivat auf. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur könnte eventuell den Substitutionsgrad erhöhen, es ist dann aber auch eine Beschleunigung der Quaternisierung des Terpyridinrestes zu befürchten. Deshalb musste diese Maßnahme verworfen werden.

Ein weiterer Grund für die geringe Gesamtsubstitution ist möglicherweise auch die Behinderung der Veretherung durch den sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten ttp-CH₂Br, der benachbarte Hydroxylfunktionen insbesondere gegen weiteres ttp-CH₂Br-Reagenz stark abschirmt. Die unvollständige Umsetzung der Cellulose ist neben der bereits diskutierten Signalüberlagerung im ¹H-NMR-Spektrum ein weiterer Grund, warum keine genaue Bestimmung des DS_F mit Hilfe der NMR-Spektren möglich war.

In den ¹³C-NMR-Spektren konnten sowohl die Absorptionen der Substituenten als auch die des Cellulosegrundgerüsts eindeutig zugeordnet werden. Abbildung 43 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum des löslichen Anteils von TpB-Cellulose **44-TpB-et**. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cellulose sind als breite Resonanzen bei 102 ppm (C1) sowie zwischen 84 und 68 ppm (C2-C6) zu erkennen. Allerdings werden die Signale von C4 und C5 vom Lösungsmittel CDCl₃ bei 77 ppm überlagert. Charakteristisch ist eine intensive Absorption

bei 128 ppm, bei der sich die Signale von sieben Kohlenstoffatomen überlagern (C3'-5', 3'', 4''). Alle übrigen Atome absorbieren bei diskreten Resonanzfrequenzen und erlaube so einen präzisen Konstitutionsbeweis (vgl. Abbildung 43).

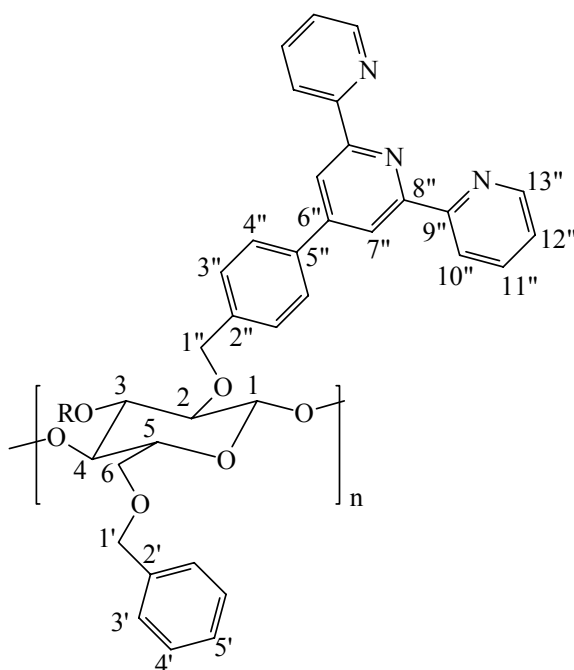
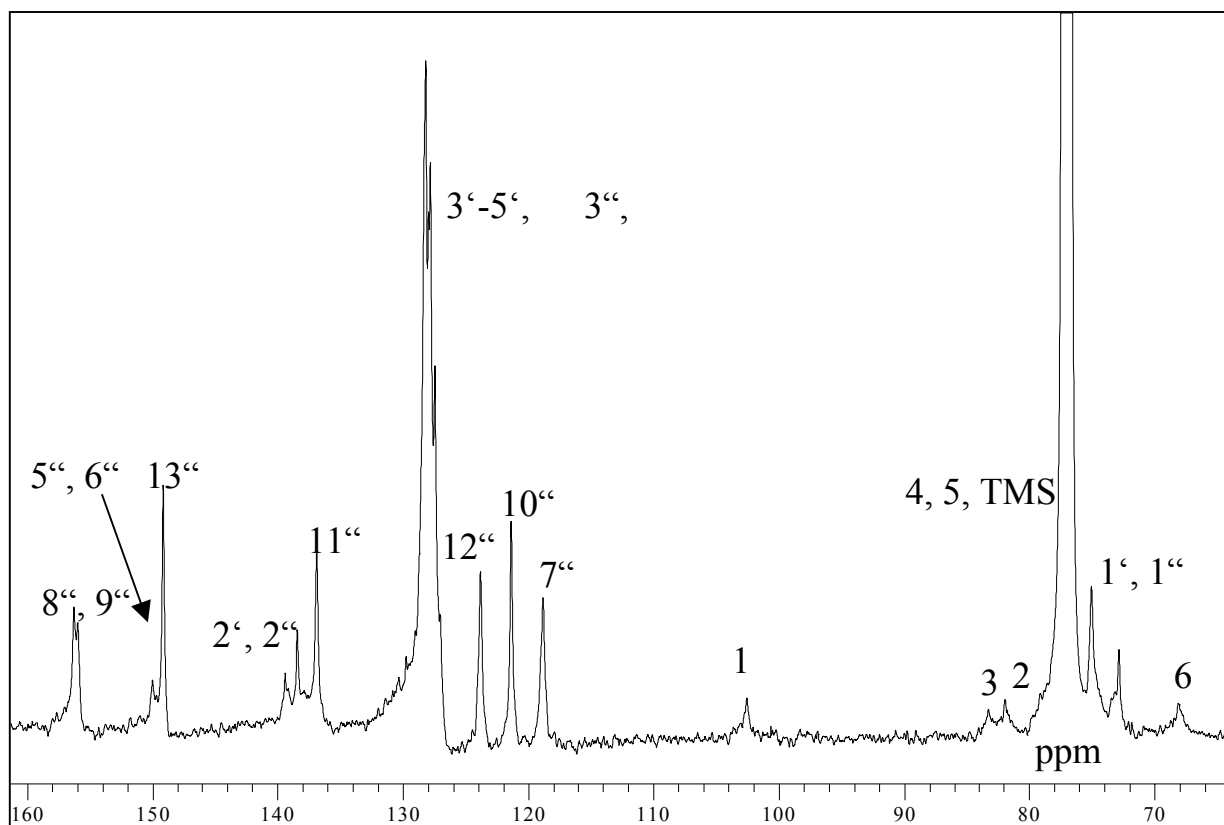


Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektrum von **44-TpB-et** sowie die Nummerierung der Atome in der TpB-Grundeinheit; Spektrum aufgenommen in CDCl_3 .

5.3.6 Polymeranaloge Komplexierung der Terpyridin-substituierten Cellulosederivate

Für die polymeranaloge Komplexierung der TpB-Ether war zunächst in orientierenden Untersuchungen zu klären, ob bekannte Komplexierungsverfahren, die in der Umsetzung von Terpyridin mit Rutheniumsalzen bestehen, auf ein polymeres System übertragbar sind [86]. Ausschlaggebend für die Auswahl von Lösungsmittel und Reaktionsparameter waren folgende Anforderungen:

- (a) Sowohl die Ligand-substituierte Precursor-Cellulose als auch die Metallkomplex-Cellulose sollten unabhängig vom Substituentenverhältnis im Reaktionsmedium löslich sein. Frühzeitiges Ausfällen teilkomplexierter Cellulosederivate musste vermieden werden, denn dies würde zu heterogenen Reaktionsbedingungen und damit zu ungleichmäßig umgesetzten Produkten führen.
- (b) Die polymeranaloge Komplexierung sollte kontrolliert und stöchiometrisch verlaufen und zu gut definierten Komplexen führen.

Um die Löslichkeit aller Reaktionsstufen sicher zu stellen, musste ein möglichst polares Lösungsmittel eingesetzt werden, das den Precursor gerade noch löst.

Um ein geeignetes Vorgehen zu entwickeln, wurde das Cellulosederivat **44-TpB-et** (DS_F ca. 0,7) zunächst in DMAc/1-Butanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung des intensiv rotvioletten Komplexes $Ru(tpy)ac_3$ in Butanol zugetropft, die zuvor aus $RuCl_3$ und 2,2':6',2''-Terpyridin (tpy) hergestellt worden war. Nach 24 h Rühren bei 70 °C wurde das Produkt in einer konzentrierten NaCl-Lösung ausgefällt. Die erhaltene Substanz war feinpulvrig und intensiv dunkelrot. Die Reaktion verlief während der gesamten Zeit unter eindeutig homogenen Reaktionsbedingungen.

Die 1H -NMR-Spektren des so erhaltenen Produkts zeigen die für eine erfolgreiche Umsetzung erwarteten Absorptionen. Abbildung 44 zeigt die Aromatenbereiche der 1H -NMR-Spektren der Cellulosederivate **44-TpB-et** und der polymeranalog komplexierten Spezies **45-TpB/Ru-et** sowie als Referenz das Spektrum von 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brommethylphenyl)-pyridin (ttp-CH₂Br). Die Nummerierung der Wasserstoffatome und damit die Zuordnung der Resonanzen erfolgt analog der in Abbildung 43 gezeigten Vorgehensweise.

Vergleicht man zunächst die Spektren von ttp-CH₂Br und **44-TpB-et**, fällt auf, dass lediglich das Signal der Protonen H11 durch die Anbindung von ttp-CH₂Br an die Cellulose eine Hochfeldverschiebung erfährt. Die Signallagen der anderen Protonen (H1 bis H4 sowie H7 und H10) bleiben durch die Anbindung an die Cellulose in ihrer Resonanzfrequenz unverändert und sind im Cellulosederivat als breite Absorptionen erkennbar.

Nach der Komplexierung der Precursor-Cellulose **44-TpB-et** zeigen sich deutliche Tieffeldshifts bei allen Protonensignalen des Tp-Substituenten an der Cellulose. Im Bereich von ca. 7,0 bis 7,4 ppm überlagern sich bei den Spektren der polymeren Proben die Signale der Benzylgruppen des Cosubstituenten mit den Terpyridin-Protonen H2 und H11 sowie dem Lösungsmittel. Die Signale der unkomplexierten Spezies sind im ¹H-NMR-Spektrum von **45-TpB/Ru-et** nicht mehr sichtbar, so dass von einer vollständigen polymeranalogen Komplexierung aller Terpyridineinheiten an der Cellulose ausgegangen werden kann.

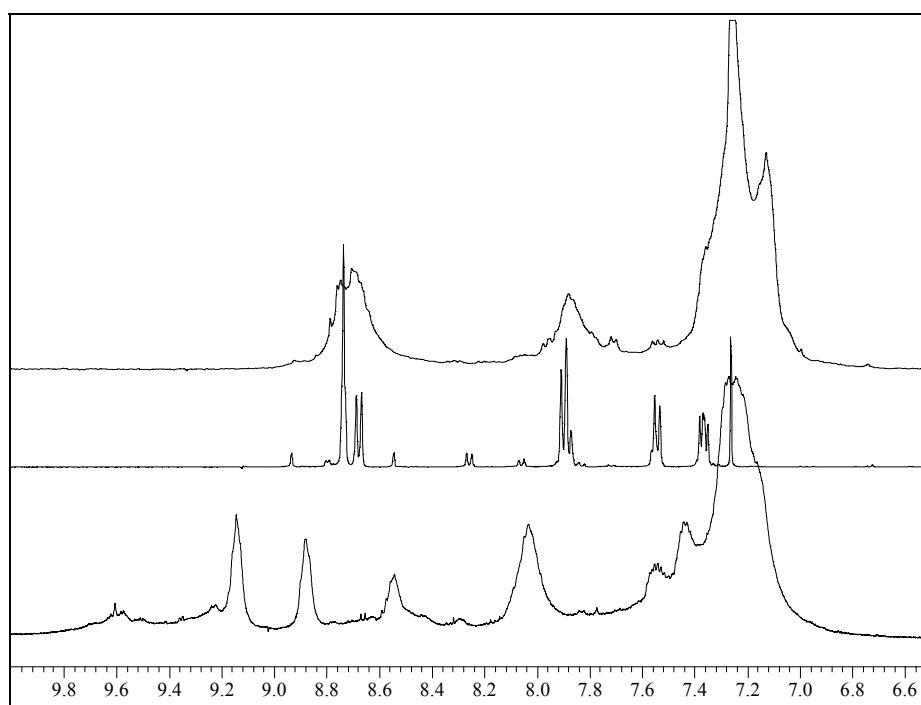


Abbildung 44: ¹H-NMR-Spektrum einer polymeranalog komplexierten TpBRu-Cellulose (unteres Spektrum) im Vergleich zu einer TpB-Cellulose (oberes Spektrum) und ttp-CH₂Br, aufgenommen bei Raumtemperatur in CDCl₃ bzw. DMSO (TpBRu).

Abbildung 45 zeigt die GPC-Elugramme (UV-vis-Detektion) von **44-TpB-et** und des hieraus durch polymeranaloge Komplexierung hergestellten Derivats **45-TpB/Ru-et**. Der Precursor **44-TpB-et** zeigt einen erheblichen niedermolekularen Anteil, wie er - in geringerem Maß - auch für FbH-Cellulosen beobachtet wurde. Dabei handelt es sich vermutlich um

Abbauprodukte der Cellulose. Daneben erkennt man im Elugramm deutlich den intensiven Peak der Hauptfraktion des Precursor-Polymers. Vergleicht man dieses GPC-Experiment mit dem Ergebnis, das nach polymeranaloger Komplexierung erhalten wurde, so kann man deutliche Unterschiede feststellen.

Das Elugramm von **45-TpB/Ru-et** enthält nämlich zum einen nur noch einen geringen Anteil niedermolekularen Produkts. Vermutlich wurde dieser bei der Aufarbeitung des polymeranalog komplexierten Produkts nach der zweiten Synthesestufe nahezu quantitativ abgetrennt. Zum anderen fällt auf, dass sich das Maximum der hochmolekularen Fraktion hin zu höheren Elutionszeiten verschoben hat, was auf apparent niedrigere Molmassen hindeutet. Das könnte auf einen gewissen Abbau der Cellulose während der Komplexierung hindeuten. Allerdings sollte man eine solche Interpretation mit Vorsicht betrachten. Bei **45-TpB/Ru-et** handelt es sich nämlich um einen Polyelektrolyt und bei **44-TpB-et** um ein ungeladenes Derivat. Beide zeigen in der Trennsäule mit Sicherheit unterschiedliches Trennverhalten. Daher dienen die Elugramme zur rein qualitativen Analyse der Umsetzung, und auf jede weitere Auswertung hinsichtlich anderer Kennwerte, wie z.B. η , $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ und M_w , wurde daher bewusst verzichtet.

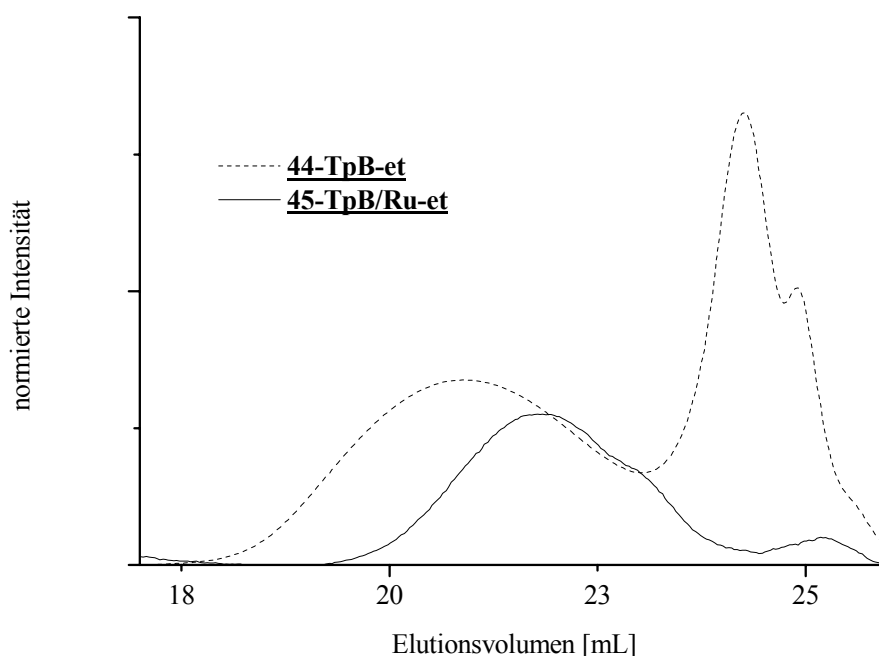


Abbildung 45: GPC-Elugramme der TpB-Cellulose und ihres polymeranalog komplexierten Derivats (Detektor: UV-vis)

Fazit

Die Ergebnisse der polymeranalogen Komplexierung zeigen, dass die Reaktionsbedingungen relativ einfach aus bekannten Synthesewegen für monomere Rutheniumkomplexe abgeleitet werden können. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch, verbesserte Synthesewege für die Herstellung der Precursor-Polymere mit Chelatliganden an der Cellulose zu finden. Die Reaktivität der Benzylbromide erwies sich hier als so hoch, dass es offensichtlich zu starken Nebenreaktionen, vermutlich Hydrolyse, kommt und das Reagenz nicht mehr voll für die Veretherung zur Verfügung steht. Andererseits können auch nicht die für Benzylbromide optimalen Veretherungsbedingungen angewendet werden, da hier zu starke Quaternisierung der Terpyridin-Chelatliganden zu beobachten war. Daher müssten Terpyridinderivate mit anderen funktionellen Gruppen, z.B. benzyischen Chloridfunktionen, synthetisiert und nachfolgend hinsichtlich ihrer Eignung für die Cellulosederivatisierung geprüft werden. Dies hätte allerdings den Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt.

6 Zusammenfassung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewählten Reaktionen zur Derivatisierung der Cellulose mit wechselnden Anteilen sterisch anspruchsvoller Substituenten bei Gewährleistung stets vollständiger Substitution aller OH-Gruppen führte je nach gewähltem Verfahren, Veresterung und Veretherung, zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen. Bei den zunächst vorgenommenen Veresterungen in homogener DMAc/LiCl-Lösung ließen sich ohne vorherige Aktivierung der nativen Cellulose keine definiert verlaufenden Derivatisierungen durchführen. Ergebnisse aus der Literatur konnten anhand der hier einzuführenden Substituenten nicht reproduziert werden. Die Versuche führten vielmehr zu z.T. schwer- bis unlöslichen Produkten. Das alternative Verfahren hingegen, die Veretherung unter Einsatz des gut löslichen Cellulosetriacetats, ermöglichte schon bei Modellreaktionen bereits bei Raumtemperatur hohe Ausbeuten und exzellente Substitutionsgrade. Sowohl die NMR- als auch die IR-Spektroskopie belegen die nahezu vollständige Umsetzung aller Hydroxylfunktionen der Cellulose zu Ethergruppen. Das Verfahren konnte aufgrund der guten Ergebnisse nachfolgend ohne Einschränkungen auch für die Synthese von Celluloseethern mit zwei unterschiedlichen lateralen Substituenten eingesetzt werden. Mit dem gewählten Veretherungsverfahren konnte somit der Forderung nach einer einfachen Synthese der sterisch anspruchsvoll substituierten Cellulosederivate voll entsprochen werden.

Im nächsten Schritt wurden geeignete Metallkomplexe ausgewählt, die durch Veretherung an die Cellulose angebunden werden können. Mit Ferrocenderivaten mit C₄- und C₆-Spacergruppen als ungeladene Komplexe sowie 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-brom-methylphenyl)pyridin als Chelatligand wurden einfach zugängliche Reagenzien verfügbar gemacht. Diese wurden nachfolgend zur Veretherung der Cellulose eingesetzt. Sollten diese lateralen Substituenten in geringer Menge in die Cellulose eingebracht werden, wurde für die Veretherung der verbleibenden Hydroxylfunktionen zusätzlich ein entsprechender Anteil an Cosubstituenten zugefügt. Die Reaktivität der Cosubstituenten in der Veretherungsreaktion musste dabei auf die Reaktivität des voluminösen Metallkomplex- bzw. Ligandsubstituenten abgestimmt werden, damit das gewünschte Substituentenverhältnis erreicht wurde. Auf diese Weise wurden polymerhomologe Reihen vollständig substituierter Cellulosederivate hergestellt. Dabei war es insbesondere durch die gleichzeitige Zugabe der Reagenzien möglich, eine weitgehend statistische Verteilung der Substituenten entlang des

Makromoleküls zu erreichen. Nur bei höheren Substitutionsgraden zeigte sich, dass die experimentell erzielten DS_F -Werte deutlich unter das stöchiometrisch festgelegte Verhältnis zwischen den beiden Substituentenarten sank. Hier spielte vermutlich eine sterische Hinderung benachbarter voluminöser Substituenten während der Veretherung eine Rolle, die zu einer Verlangsamung der Veretherung mit weiteren sterisch anspruchsvollen Substituenten im Vergleich zu dem kleineren Reagenz führte. Die Kontrolle der DS_F -Werte konnte zuverlässig mit Hilfe der 1H -NMR Spektroskopie gewährleistet werden. Zusätzlich war es möglich, durch NMR- und IR-spektroskopische Messungen die hochsubstituierte Struktur aller hergestellten Celluloseether zu belegen.

Um die Gestalt gemischt substituierter Cellulosederivate in Lösung bestimmen zu können, wurden neben der Viskosimetrie die Lichtstreuung und die GPC-MALLS-Kopplung eingesetzt. Bei niedrigen DS_F -Werten zeigte sich wie erwartet, dass die gemischt substituierten Celluloseether im Vergleich zur reinen Hexylcellulose keine Kettenversteifung aufwiesen. Jedoch wurden auch bei höheren DS_F -Werten keine Effekte beobachtet, die auf eine Kettenversteifung durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten hinweisen. Überraschenderweise zeigte sich, dass die in Lösung geknäuelte vorliegenden, gemischt substituierten Celluloseether ab ca. $DS_F = 1,5$ ihr hydrodynamisches Volumen sogar verkleinern. Diese Beobachtung spricht für starke intramolekulare Wechselwirkungen, die mit steigendem Ferrocenanteil an der Kette zunehmen und zu einer kompakteren Lösungsstruktur führen. Für diese Wechselwirkungen verantwortlich ist wahrscheinlich eine partielle Oxidation der Ferrocensubstituenten, deren Ursache im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht aufgeklärt werden konnte.

Für die Darstellung von Cellulosederivaten, die Metallkomplexe auf Terpyridin-Basis als laterale Substituenten tragen, wurde im Rahmen von orientierender Voruntersuchungen eine Syntheseroute erarbeitet. Die Umsetzung von Cellulosetriacetat mit Benzylbromid-funktionalisierten Terpyridinderivaten zu ungeladenen Precursorcellulosen folgte zunächst derselben Route, die auch für Ferrocen-substituierte Derivate eingesetzt wurde. Für die anschließende polymeranaloge Komplexierung der mit Terpyridinderivaten substituierten Cellulose mit reaktiven Rutheniumkomplexen wie $[Ru(tpy)Cl_3]$ konnte eine literaturbekannte Vorgehensweise zur Darstellung monomerer Komplexe erfolgreich auf die hier betrachteten polymeren Systeme übertragen werden. So war die vollständige polymeranaloge

Komplexierung aller an der Precursorcellulose verfügbaren Terpyridineinheiten auf einfache Weise möglich. Probleme verblieben jedoch noch auf Seiten der Synthese der Precursorcellulose: Hier gelang es nicht, höhere Anteile an Terpyridin-Substituenten in die Cellulose einzuführen, da die gewählte benzyliche Bromidfunktion sowohl des Cosubstituenten als auch des Terpyridinderivats zur Anbindung an die Cellulose eine zu geringe Reaktivität gegenüber der konkurrierenden Hydrolyse aufwies. Hier empfiehlt sich für künftige Arbeiten der Einsatz von z.B. Benzylchloriden.

Hinsichtlich des Gesamtziels der Arbeit, durch sterisch anspruchsvolle Substitution einen versteifenden bzw. streckenden Einfluss auf die Kettenkonformation von Cellulosederivaten in Lösung auszuüben, erwiesen sich die Ferrocenderivate überraschenderweise als kontraproduktiv. Sie kontrahieren die Knäuel anstatt sie zu expandieren. Ob dies eine Folge von Nebenreaktionen der Ferroceneinheiten ist, die nach Oxidation zu Ferrocenium-Ionen die Knäuel durch intramolekulare Vernetzung kontrahieren oder von Mikrophasenseparation, die ebenfalls eine Kontraktion hervorrufen könnte, war nicht endgültig zu entscheiden. Um den Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die Kettenbeweglichkeit besser untersuchen zu können, sollten daher in nachfolgenden Arbeiten andere Substituenten als Ferrocen ausgewählt werden, die nicht so redoxaktiv sind, sowie die Untersuchungen mit den Terpyridinderivaten vertieft werden.

Die ursprüngliche Absicht, mit dem in der Zielsetzung vorgestellten Konzept Kettenversteifung von Cellulosederivaten in Lösung zu erzielen, konnte mit den vorliegenden Systemen nicht erreicht werden. Vielmehr wurde ein überraschender gegenläufiger Effekt entdeckt, den zu klären es weiterer Arbeiten bedarf. Auch ist mit den hier konkret studierten Systemen nicht die generelle Aussage zu treffen, dass das Grundprinzip der Arbeit generell untauglich ist. Man kann davon ausgehen, dass der Einsatz alternativer Substituenten durchaus die gewünschte Kettensteifigkeit mit sich bringen kann.

7 Experimentaltteil

7.1 Allgemeine Bemerkungen

Die **Chemikalien** wurden von den Firmen Dr. Klaus Schopp (Karlsruhe), Fluka, Aldrich und Acros bezogen. DMSO wurde über Molekularsieb 4Å gelagert. Die in technischem Reinheitsgrad bezogenen Lösungsmittel wurden vor ihrem Einsatz destilliert; alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese eingesetzt, sofern nicht anders angegeben. Das Cellulosetriacetat wurde in Form kleiner Pellets von Fluka bezogen.

Für die Aufnahmen der **¹H- und ¹³C-NMR-Spektren** stand in Karlsruhe ein BRUKER AM 400 Spektrometer zur Verfügung (400 MHz für ¹H und 100 MHz für ¹³C). In Darmstadt wurden die Messungen an einem BRUKER Avance 500 (500 MHz für ¹H und 125 MHz für ¹³C) und einem BRUKER AC 300 durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur, soweit nicht anders angegeben. Die Polymerproben wurden zur Homogenisierung vor den Aufnahmen in einem Wasserbad auf 40 °C erwärmt. Die Abkürzungen für die Aufspaltungsmuster sind 's' für Singulett, 'd' für Dublett, 't' für Triplet und 'q' für Quartett, 'm' für Multiplett sowie 'br' für breit. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe von Modellverbindungen, tabellierten Inkrementen [69], DEPT-Messungen sowie den im Text angegebenen Literaturstellen; die Nummerierung der Signale folgt der Bezeichnung der C- und H-Atome in den jeweiligen Abbildungen; als interner Standard für die chemischen Verschiebungen diente Tetramethylsilan (TMS).

Die **IR-Spektren** wurden mit einem Shimadzu FTIR-8101M aufgenommen. Die Proben wurden als aus CHCl₃-Lösung hergestellte Filmen auf KBr-Plättchen vermessen. Die Messzelle wurde während der Messungen mit N₂ gespült.

Die Aufnahmen für die **Massenspektrometrie** erfolgten an einem Varian MAT 212. Das Ionisierungspotential (EI) betrug 70 eV. Die Messdaten wurden mit einem Teknivent Vector/two-Datensystem erfasst.

Die **Elementaranalysen** wurden an einem Perkin Elmer 240B durchgeführt. Für die Daten, die in Karlsruhe erfasst wurden, stand ein CHN-Rapid-Gerät der Firma Elementar Analysensysteme zur Verfügung.

Die **Viskosimetrie** erfolgte an einem automatisierten Prozessviskosimeterstand PVS 2.03 der Firma Lauda unter Verwendung von Ubbelohde-Kapillarviskosimetern (Typ Oc). In

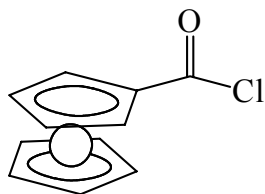
Verdünnungsreihen wurden die Durchlaufzeiten der Polymerlösungen als Funktion ihrer Konzentration aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Chloroform, die Messtemperatur betrug 30 °C. Die Messgenauigkeit beläuft sich auf $\pm 0,1$ s. Um molekulardisperse Lösungen zu erhalten, wurden die Proben vor den Messungen in einem Wasserbad bei 30 °C über mehrere Stunden temperiert.

Die **GPC** und die **GPC-MALLS-Messungen** wurden von Herrn Christoph Brinkmann mit der Säulenkombination PL Mixed Gel B, PL Mixed Gel C und PL Mixed Gel D der Firma Polymer Laboratories, Darmstadt, durchgeführt; als Laufmittel diente THF mit 1 Vol.-% Toluol als internem Standard. Die Eichung wurde mit Polystyrol-Standards der Firma PSS, Mainz, vorgenommen. Als Detektoren wurden folgende Geräte eingesetzt: Waters UV-vis 486 (UV-Detektor), Waters 410 Differential Refractometer (RI-Detektor) und Wyatt Technology Dawn EOS (MALLS-Detektor, $\lambda=690$ nm). Die Proben wurden vor dem Einspritzen durch PTFE-Filter Acrodisc GF mit Teflonmembran und 0,45 μ m Porengröße der Firma Gelman staubfrei gemacht.

Das **Brechungsinkrement** dn/dc der Polymerproben wurde mit einem ScanRef der Firma PSS, Mainz, bestimmt. Es arbeitet bei 633nm mit einem He/Ne-Laser.

7.2 Synthese des Substituenten für die Synthesen von Celluloseestern

Ferrocen-monocarbonylchlorid

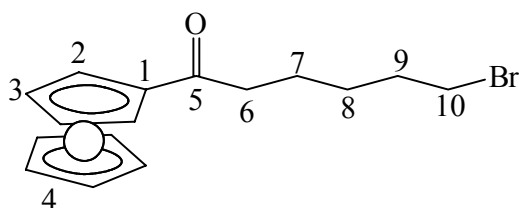


1,13 g (0,0049 mol) Ferrocencarbonsäure werden mit 15 mL Toluol versetzt. Nach Lösen des Säurechlorids unter Schutzgas wurden 0,14 mL (0,0016 mol) PCl_3 und dann 3 mL (0,022 mol) NEt_3 durch ein Septum zugespritzt. Der Kolben wurde mit Alufolie ummantelt und rührte bei Raumtemperatur ca. 180 min. Anschließend wurde die

kirschrote Reaktionsmischung langsam mit einer Überführungsnadel in die Celluloselösung überführt, um lokal überhöhte Konzentrationen an der Zugabestelle zu vermeiden.

7.3 Synthese der Substituenten für die Ethersynthesen

Ferrocenyl-5-brompentylnketon



In einem 50mL-Kolben werden 2,8 mL (0,015 mol) und 2,0 g (0,015 mol) AlCl_3 in 20 mL CH_2Cl_2 unter Eiskühlung und N_2 -Atmosphäre 20 min gerührt. Die leicht gelbliche Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und langsam zu

einer Lösung von 2,79 g (0,015 mol) Ferrocen in 30 mL CH_2Cl_2 getropft. Dabei erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von orange nach rotbraun. Es wird 3 h lang unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden über den Tropftrichter vorsichtig ca. 50 mL dest. H_2O zugetropft. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase solange mit H_2O gewaschen, bis dieses neutral reagiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird danach am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird vakuumgetrocknet. Die Reinigung der Rohsubstanz erfolgt mit einer Kieselgelsäule, Laufmittel ist Chloroform. Man erhält ein dunkelrotes, öliges Produkt.

Auswaage: 3,7 g (0,0102 mol)

Ausbeute: 68%

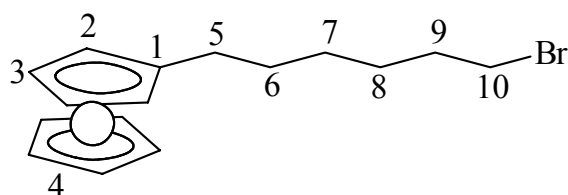
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,78 ppm (t, 2H, H2); 4,50 ppm (t, 2H, H3); 4,19 ppm (s, 5H, H4); 3,44 ppm (t, 2H, H10); 2,73 ppm (t, 2H, H6); 1,93 ppm (m, 2H, H9); 1,74 ppm (m, 2H, H8); 1,53 ppm (m, 2H, H7).

^{13}C -NMR (CDCl_3): 204,05 ppm (C5); 78,79 ppm (C1); 72,05 ppm (C2); 69,58 ppm (C4); 69,09 ppm (C3); 39,17 ppm (C6); 33,59 ppm (C10); 32,47 ppm (C9); 27,84 ppm (C8); 23,36 ppm (C7).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeOBr}$): ber.: 363,0765, gef.: 361,9959.

MS (70 eV, EI, 70 °C): 662,1 (100 $[\text{M}]^+$), 282,1 (9 $[\text{M-Br}]^+$), 121,0 (26 $[\text{M-BrC}_2\text{H}_2]^{2+}$).

6-Ferrocenyl-hexylbromid



In einen 250mL-Kolben werden 0,6 g HgCl_2 und 7 g Zinkpulver eingewogen. Man gibt 25 mL dest. Wasser zu und 2,78 g (7,7 mmol) Ferrocenyl-5-bromhexylketon gelöst in 30 mL

Toluol. Anschließend werden 20 mL konz. Salzsäure zugegeben. Diese Reaktionsmischung wird 7 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Phasen zur Entfernung des Amalgams filtriert und anschließend getrennt. Die wässrige Phase wird mit etwas Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen werden diese über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des MgSO_4 und Nachspülen mit Toluol wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bis zur Trockene einrotiert; der Rückstand wird vakuumgetrocknet. Man erhält ein dunkles, orangefarbenes Öl.

Auswaage: 2,13 g (0,0061 mol)

Ausbeute: 78%

^1H -NMR (CDCl_3): 4,13 ppm (s, 5H, H4); 4,09 ppm (br, 2H, H2, H3); 3,42 ppm (t, 2H, H10), 2,32 ppm (t, 2H, H5); 1,87 ppm (q, 2H, H9); 1,8-1,3 ppm (m, 6H, H6/7/8).

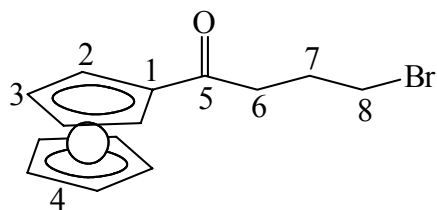
^{13}C -NMR (CDCl_3): 89,45 ppm (C1); 68,64 ppm (C4); 68,19 ppm (C2); 67,19 ppm (C3); 33,99 ppm (C10); 32,73 ppm (C9); 30,90 ppm (C7); 29,43 ppm (C6); 28,65 ppm (C5); 28,01 ppm (C8).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{FeBr}$): ber.: 349,0929, gef.: 348,0176.

MS (70 eV, EI, 20 °C): 348,1 (3 $[\text{M}]^+$), 270,1 (100 $[\text{M-Br}]^+$), 121 (17 $[\text{M-BrC}_2\text{H}_2]^{2+}$).

Ferrocenyl-3-brompropylketon

In einem 50mL-Kolben werden 2 mL (0,017 mol) 4-Brombuttersäurechlorid und 2,3 g (0,017 mol) AlCl_3 in 20 mL CH_2Cl_2 unter Eiskühlung und N_2 -Atmosphäre 20 min gerührt. Die leicht



gelbliche Lösung wird in einen Tropftrichter überführt und langsam zu einer Lösung von 3,2 g (0,017 mol) Ferrocen in 30 mL CH_2Cl_2 getropft. Dabei erfolgt ein Farbwechsel der Lösung von orange nach rotbraun. Es wird 3 h lang unter N_2 -Atmosphäre bei Raumtemperatur

gerührt. Anschließend werden über den Tropftrichter vorsichtig ca. 50 mL dest. H_2O zugetropft. Nach der Phasentrennung wird die organische Phase solange mit H_2O gewaschen, bis dieses neutral reagiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird danach am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird vakuum-getrocknet. Die Reinigung der Rohsubstanz erfolgt mit einer Kieselgelsäule, Laufmittel ist Chloroform. Man erhält ein intensiv dunkelrotes Öl.

Auswaage: 3.57 g (0,0107 mol)

Ausbeute: 63%

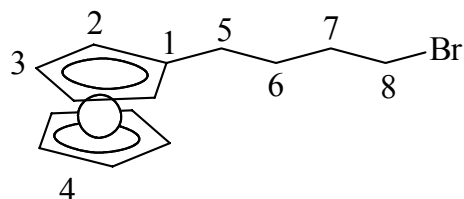
^1H -NMR (CDCl_3): 4,83 ppm (s, 2H, H2); 4,53 ppm (s, 2H, H3); 4,24 ppm (s, 5H, H4); 3,59 ppm (t, 2H, H8); 2,96 ppm (t, 2H, H6); 2,28 ppm (t, 2H, H7).

^{13}C -NMR (CDCl_3): 202,96 ppm (C5); 79,21 ppm (C1); 72,78 ppm (2); 70,32 ppm (C4); 69,71 ppm (3); 37,61 ppm (C6); 34,51 ppm (C8); 27,32 ppm (C7).

HRMS ($\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FeOBr}$): ber.: 335,0229, gef.: 333,9667.

MS (70 eV, EI, 60 °C): 334,0 (100 $[\text{M}]^+$).

4-Ferrocenyl-butylbromid



In einen 250mL-Kolben werden 0,6 g HgCl_2 und 7 g Zinkpulver eingewogen. Man gibt 3,57g (0,0107 mol) Ferrocenyl-5-brompropylketon, gelöst in 30 mL Toluol und 25 mL dest. Wasser zu. Anschließend werden 20 mL konz. Salzsäure zugegeben. Die Reaktions-

mischung wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit etwas Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der organischen Phasen werden diese über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration des MgSO_4 und Nachspülen mit Toluol wird die organische Phase am Rotationsverdampfer bis zur Trockene einrotiert; der Rückstand wird vakuumgetrocknet. Man erhält ein intensiv orangefarbenes Öl.

Auswaage: 2,15g (0,0067 mol) intensiv orangerote Substanz

Ausbeute: 63%

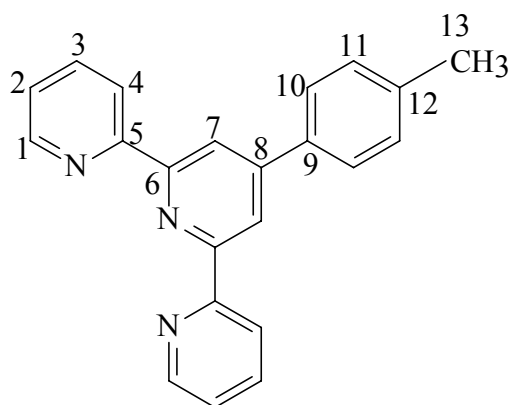
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4,11 ppm (s, 5H, H4); 4,06 ppm (s, 4H, H2/3); 3,43 ppm (t, 2H, H8); 2,36 ppm (t, 2H, H5); 2,05 ppm (q, 2H, H7); 1,66 ppm (m, 2H, H6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 88,73 ppm (s, C1); 68,65 ppm (s, C4); 68,16 ppm (C2); 67,29 ppm (C3); 33,76 ppm (s, C8); 32,50 ppm (s, C7); 29,48 ppm (s, C6); 28,68 ppm (s, C5).

HRMS ($\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{FeBr}$): ber.: 321,0393, gef.: 319,9854.

MS (70 eV, EI, 20 °C): 320,1 (100 $[\text{M}]^+$).

2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-tolyl)pyridin



In einem 500mL-Kolben werden 71 g (1,2 mol) Acetamid, 46 g (0,6 mol) Ammoniumacetat, 5 mL (0,042 mol) p-Tolualdehyd und 9 mL (0,08 mol) 2-Acetylpyridin eingewogen. Unter N_2 -Atmosphäre wird die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung auf 120 °C werden über den Kühler vorsichtig 35 g NaOH in 75 mL H_2O zugegeben. Die Reaktionsmischung wird weiter 2 h

unter Rückfluss gekocht. Danach wird der schwarze, gummiartige Anteil heiß dekantiert. Dieser wird unter leichter Erwärmung in möglichst wenig Eisessig gelöst. Danach wird die gleiche Menge an HBr-Lösung (48% in H_2O) zugegeben. Das entstehende Hydrobromid des Produkts wird mit einem Büchnertrichter filtriert, in H_2O gerührt und der pH-Wert wird mit 4n KOH auf ca. 7-8 gesenkt. Die wässrige Phase wird mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, bis die organische Phase die goldgelbe Farbe verliert und nahezu farblos ist. Das Lösungsmittel wird danach am Rotationsverdampfer entfernt. Der dunkelviolette Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert. Die entstehenden weißen, nadelförmigen Kristalle werden mit einem Büchnertrichter abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 3.72 g (0.012 mol)

Ausbeute: 30%

Smp: 158 °C, Literatur [79]: 158-159 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8,73 ppm (m, 3H, H1/7); 8,67 ppm (m, 2H, H4); 7,9-7,8 ppm (m, 4H, H3/10); 7,4-7,3 ppm (m, 4H, H2/11); 2,34 ppm (s, 3H, H13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 156,15 ppm, 156,64 ppm (C5, C6); 150,46 ppm (C8); 149,40 ppm (C1);

139,38 ppm (C9); 137,14 ppm (C12); 135,75 ppm (C3); 129,93 ppm (C11); 127,44 ppm (C10); 124,06 ppm (C2); 121,64 ppm (C4); 118,91 ppm (C7); 32,952 ppm (C13).

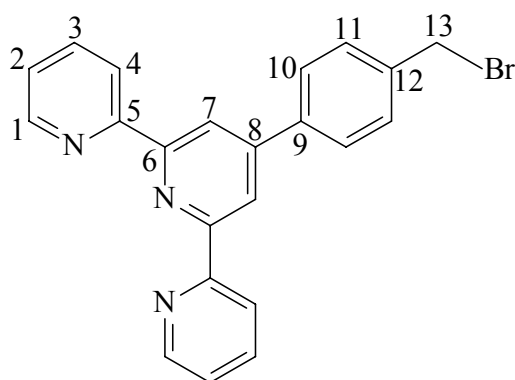
HRMS (C₂₂H₁₇N₃): ber.: 323,3997, gef.: 323,1422.

MS (70 eV, EI, 150 °C): 323,2 (100 [M]⁺), 308,2 (6 [M-CH₃]⁺), 245,2 (14 [M-C₅NH₄]⁺), 161,6 (5,9 [M]²⁺).

EA: theo.: C 81.71, H 5.30, N 12.99

exp.: C 81.79, H 5.2, N 12.73.

2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromomethylphenyl)pyridin



In einem 50 mL-Kolben werden 2,67 g (0,0083 mol) 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-tolyl)pyridin mit 1,78 g (0,01 mol) NBS und etwas AIBN in 40 mL CCl₄ unter Rückfluss erhitzt. Nach 4 h wird die Reaktionsmischung heiß filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Der hellgelbe Rückstand wird in ca. 40 mL Ethanol/Aceton (2:1) umkristallisiert. Die

entstehenden feinen hellgelben Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 1,71 g (0.00425 mol)

Ausbeute: 55%

Smp: 148-151 °C, Literatur [79]: 162-163 °C (Zers.).

¹H-NMR (CDCl₃): 8,83 ppm (s, 2H, H7); 8,79 (m, 4H, H1/4); 7,88 ppm (m, 4H, H3/10); 7,55 ppm (d, 2H, H11); 7,46 ppm (dd, 2H, H2); 4,57 ppm (s, 2H, H13).

¹³C-NMR (CDCl₃): 156,07 und 155,96 ppm (C5, C6); 149,48 ppm (C8, C9); 149,11 ppm (C1); 138,56 ppm (C12); 136,91 ppm (C3); 129,62 ppm (C11); 127,75 ppm (C10); 123,89 ppm (C2); 121,36 ppm (C4); 118,78 ppm (C7); 32,98 ppm (C13).

HRMS (C₂₂H₁₆N₃Br): ber.: 402,2958, gef.: 401,0528.

MS (70 eV, EI, 160 °C): 322,2 (100 [M]⁺), 244,1 (4 [M-C₅NH₄]⁺), 161,1 (9 [M]²⁺).

EA: theo.: C 65,68, H 4,01, N 10,45.

exp.: C 62,92, H 4,09, N 9,83.

7.4 Synthese der Referenz-Celluloseester

Hexanoylcellulose nach McCormick

0,8 g (0,0049 mol) Avicel werden in 100 mL DMAc bei 140 °C ca. 45 min lang unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Danach wird auf 100 °C abgekühlt und 5,3 g LiCl zugegeben. Danach lässt man die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 3,6 mL Pyridin (0,05 mol) in ca. 15 mL DMAc langsam zu. Anschließend werden 3,2 mL (0,045 mol) Acetylchlorid in 15 mL DMAc langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung lässt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren und fällt das Polymer durch langsames Eingießen in heisses Wasser aus. Die Reinigung des Produkts erfolgt durch Soxhlet-Reinigung mit Methanol und anschließender Trocknung im Vakuumofen bei 45 °C.

Benzoylcellulose nach Sealey

Zunächst wird die Cellulose-Lösung wie bei McCormick beschrieben hergestellt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 7,3 mL (0,09 mol) Pyridin. Danach werden tropfenweise 2,8 mL (0,03 mol) Benzoylchlorid und 5,72 g (0,03 mol) TsCl, gelöst in DMAc, zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf 50 °C aufgeheizt und 24 h gerührt. Das Polymer wird danach durch langsames Eingießen der Reaktionsmischung in ein 50/50-Gemisch Wasser/Methanol ausgefällt. Die Reinigung erfolgt durch Soxhlet-Reinigung mit Methanol und anschließende Trocknung im Vakuumofen bei 45 °C.

Adamantoylacetylcellulose

In 500 mL DMAc werden 5g (0,031 mol) Avicel auf 140 °C erhitzt und 40 min lang gerührt. Die Suspension lässt man auf 100 °C abkühlen und gibt 33,2 g LiCl zu. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur werden 5 mL (0,062 mol) Pyridin zudosiert und 40 min später 11,9 g (0,06 mol) Adamantylcarbonsäurechlorid. Nach 2 h erfolgt nochmals Zugabe derselben Menge Reagenzien. Nach 2 h Reaktionszeit und der Entnahme von 50 mL Probenlösung werden 5 mL (0,062 mol) Pyridin und 30 min 4 mL (0,056 mol) Acetylchlorid zudosiert. Nach weiteren 2 Stunden entnimmt man wieder 50 mL Probe und gibt noch mal 5 mL Pyridin und 4 mL Acetylchlorid zu. Die entnommenen Proben werden in Wasser ausgefällt und nach dem Trocknen auf ihre Löslichkeit hin untersucht. Nach ca. 1 h wird die Reaktionsmischung in 1000 mL warmes Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wird mit einem Büchnertrichter filtriert, zur Reinigung im Soxhletkolben mit MeOH extrahiert und im Vakuum getrocknet.

Auswaage: 2,8 g hellbeiger, spröder Feststoff

7.5 Umsetzung von Cellulose mit Ferrocencarbonylchlorid und Cosubstituenten

0,8 g (0,0049 mol) Avicel werden in 100 mL DMAc bei 140 °C ca. 45 min lang unter N₂-Atmosphäre suspendiert. Danach lässt man die Reaktionsmischung auf 100 °C abkühlen und gibt 5,3 g LiCl zu. Nach vollständiger Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt die Zugabe von 6 eq (pro OH) Pyridin und nach 30 min die Zugabe von 0,3 eq (pro OH) Säurechlorid des Cosubstituenten. Anschließend gibt man mit Hilfe einer Überführungsnadel eine Lösung aus Ferrocencarbonsäure und einem leichten Überschuss PCl₃ zu. Nach einer Reaktionszeit von 8 h bei Raumtemperatur werden wieder Pyridin und Säurechlorid des Cosubstituenten zugegeben, so dass insgesamt 2 eq Substituent pro OH-Funktion der Cellulose in der Reaktionsmischung enthalten sind. Nach weiteren 8 h Reaktionszeit wird das Produkt in H₂O/MeOH ausgefällt, über einen Büchnertrichter filtriert und im Vakuum getrocknet.

7.6 Synthese der Referenz-Celluloseether

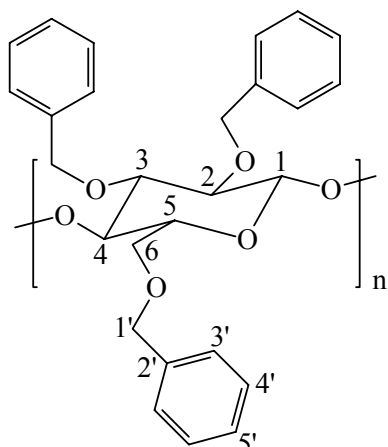
7.6.1 Synthese von Benzylcellulose nach Kondo

1g (3,47 mmol) Cellulosetriacetat werden in 100 mL trockenem DMSO unter Stickstoffatmosphäre 1 h lang bei 70 °C gerührt. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 5g frisch gemahlenes NaOH (0,125 mol = 12 eq pro OH-Funktion) zu. Die Suspension wird 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend gibt man langsam 9,6 mL (0,083 mol) Benzylchlorid zu. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur werden im Abstand von je 1 h noch dreimal je 1,6 mL (0,014 mol) Benzylchlorid nachdosiert. Danach erwärmt man die Reaktionstemperatur zunächst für ca. 30 min auf 40 °C. Anschließend rührt man 20 h bei 70 °C und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen. Man gibt 100 mL Wasser und 100 mL CH₂Cl₂ zu und extrahiert die wässrige Phase mehrfach mit CH₂Cl₂. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend am Rotationsverdampfer zum Öl eingedampft. Aus diesem fällt man mit MeOH langsam das Polymer aus. Die Reinigung erfolgt durch Lösen der Rohsubstanz in CH₂Cl₂ und wiederholtes Ausfällen mit MeOH. Das Produkt wird im Ölpumpenvakuum über P₂O₅ getrocknet.

7.6.2 Synthese von Hexylcellulose nach Seufert

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1g (3,47 mmol) Cellulosetriacetat in 100 mL trockenem DMSO 1h lang bei 70 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 5g (0,125 mol) frisch gemahlene NaOH (12 eq pro OH-Funktion) zugegeben. Nach 1 h Rühren werden langsam 12 eq Alkyl/Benzylhalogenid zugetropft. Die Reaktionsmischung rührt bei Raumtemperatur 8d lang. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam in 400 mL H₂O getropft. Dieses wird mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingengt, bis ein öliger Rückstand zurück bleibt. Aus diesem wird durch langsame MeOH-Zugabe das Polymer gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Lösen der Rohsubstanz in CH₂Cl₂ und wiederholtes Ausfällen mit MeOH. Die Produkte werden zunächst im Exsikkator über P₂O₅, dann im Vakuumofen bei 50 °C getrocknet.

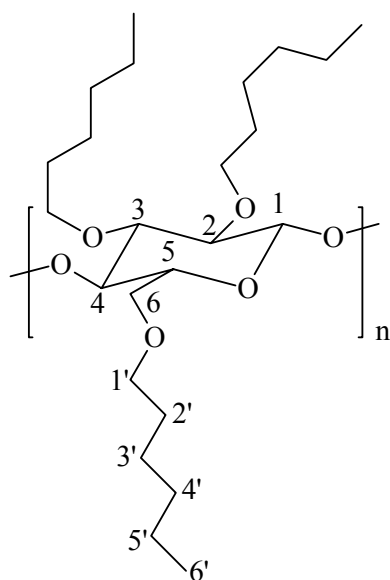
Benzylcellulose



Ausbeute: 62% (Kondo), 77% (Seufert)

¹H-NMR (CDCl₃): 7,29 – 7,05 ppm (H3'-H5'); 5,08 ppm (d, H1'); 4,64 ppm (d, H1'); 4,41 ppm (s, H1); 4,26 ppm (dd, H1'); 3,94 ppm (s, H4); 3,64 ppm (br, H6); 3,36 ppm (s, H3); 3,27 ppm (s, H2); 3,08 ppm (s, H5).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂): 140,36 ppm (C2'); 139,4 ppm (C2'); 128,92 – 127,74 ppm (C3'-C5'); 103,35 ppm (C1); 83,97 ppm (C3); 82,75 ppm (C2); 77,55 ppm (C4); 75,95 ppm (C5); 75,72 ppm (C1'); 73,72 ppm (C1'); 69,05 ppm (C6).



Hexylcellulose

Ausbeute: 60% (Kondo), 77% (Seufert)

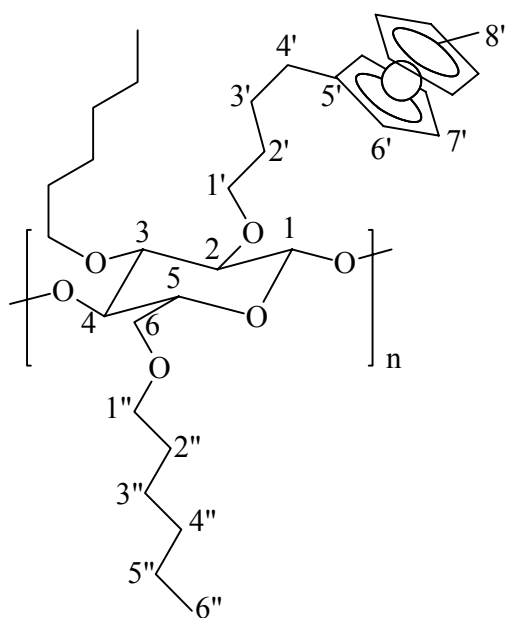
¹H-NMR (CDCl₃): 4,18 ppm (s br, 2H, H6); 3,8-2,7 ppm (br, 5H, H1-H5); 1,91 ppm (s, H2'); 1,38 ppm (2'); 1,13 ppm (H3'-H5'); 0,74 ppm (s, 3H, H6').

¹³C-NMR (CDCl₃): 103,03 ppm (s, C1); 83,72 ppm (s, C3); 82,20 ppm (s, C2); 77,23 ppm (s, C4); 75,33 ppm (s, C5); 73,48 ppm (s, C1'); 71,43 (s, C1'); 68,6 ppm (br, C6); 31,15 ppm (s, C2'); 29,65 ppm (s, C3'); 25,17 ppm (s, C4'); 21,91 ppm (s, C5'); 13,33 ppm (s, C6').

7.6.3 Synthese von Celluloseethern mit Metallkomplexen und Cosubstituenten

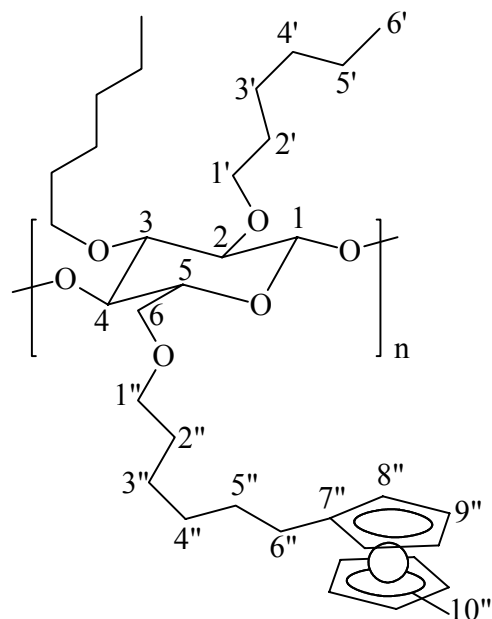
Unter N₂-Atmosphäre werden 1g (3,47 mmol) Cellulosetriacetat in 100 mL trockenem DMSO 1 h bei 70 °C gerührt. Nach vollständiger Abkühlung auf Raumtemperatur werden 5g (0,125 mol) frisch gemahlenes NaOH (= 12 eq pro OH-Funktion) zugegeben. Nach 1 h Rühren wird das vorberechnete Gemisch aus Alkyl/Arylhalogenid und funktionellem Substituent langsam zugetropft. Bei größeren Anteilen von Ferrocensubstituent wird das Gemisch mit möglichst wenig DMSO so weit verdünnt, dass es sich problemlos zuspritzen bzw. über einen Tropftrichter zugeben lässt. Die Reaktionsmischung rührt bei Raumtemperatur 8d lang. Anschließend wird die Reaktionsmischung langsam in 400 mL H₂O geschüttet. Dieses wird mehrfach mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer bis zum Öl eingengt. Daraus wird durch langsame MeOH-Zugabe das Polymer gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Lösen der Rohsubstanz in CH₂Cl₂ und wiederholtes Ausfällen mit MeOH. Die Produkte werden zunächst im Exsikkator über P₂O₅, dann im Vakuumofen bei 60 °C getrocknet.

FbH-Cellulosen



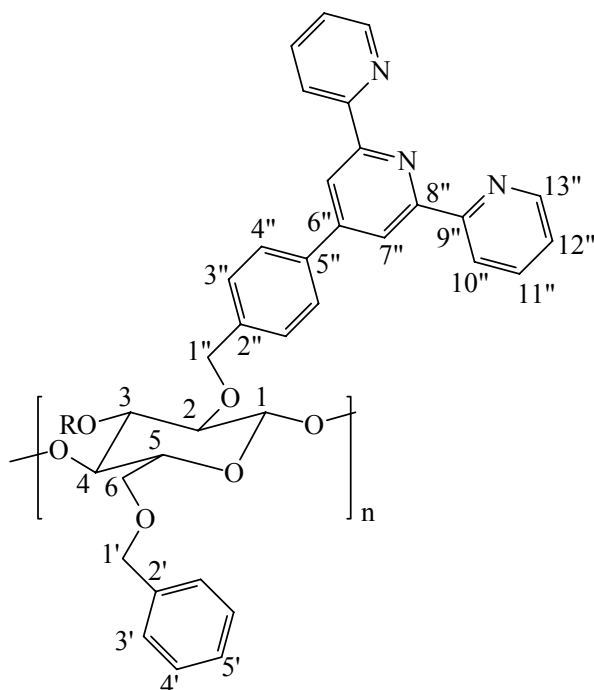
¹H-NMR (CDCl₃): 4,6 ppm-2,8 ppm (br, H1', H1'', H6'-8', H1-6); 2,6 ppm-1,1 ppm (br, H2'-H4', H2''-5''); 0,89 ppm (s, H6'').

¹³C-NMR (CDCl₃): 103,13 ppm (C1); 89,08 ppm (C5'); 83,43 ppm (C3); 81,82 ppm (C2); 76,98 ppm, 75,14 ppm (C4, C5); 73,23 ppm, 71,25 ppm (C6, C1', C1''); 68,18 ppm (C8'); 67,84 ppm, 66,86 ppm (C6', C7'); 31,62 ppm (C2', C2''); 30,08 ppm, 29,94 ppm (C3', C3''); 27,52 ppm (C4'); 26,65 ppm (C4''); 22,30 ppm (C5''); 13,79 ppm (C6'').

FhH-Cellulosen

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): 4,6 ppm- 2,7 ppm (br, $\text{H1}'$, $\text{H1}''$, $\text{H8}''$ - $\text{10}''$, H1-6), 2,5 ppm- 1,05 ppm (br, $\text{H2}'$ - $\text{H5}'$, $\text{H2}''$ - $\text{6}''$), 0,83 ppm (s, $\text{H6}''$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , RT): 103,12 ppm (C1); 89,08 ppm ($\text{C7}''$); 84,07 ppm (C3); 83,12 ppm (C2); C4 , C5 überlagern CDCl_3 , 72,38 ppm (m, C6 , $\text{C1}'$, $\text{C1}''$); 68,09 ($\text{C10}''$); 68,13 ppm, 67,48 ppm ($\text{C8}''$, $\text{C9}''$); 32,33 ppm ($\text{C2}'$, $\text{C2}''$); 30,81 ppm (m, $\text{C3}'$, $\text{C3}''$ - $\text{C5}''$); 26,32 ppm ($\text{C4}'$); 23,11 ($\text{C5}'$); 14,55 ppm ($\text{C6}'$).

TpB-Cellulosen

Unter N_2 -Atmosphäre werden 1g (3,47 mmol) Cellulose-triacetat in 100 mL trockenem DMSO 1h bei 70 °C gerührt. Nach vollständigem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 5g zermörseres NaOH (0,125 mol) entsprechend 12 eq pro OH-Funktion zugegeben. Nach 1h wird langsam das vorberechnete Gemisch aus Benzylhalogenid und 2,6-Bis(2'-pyridyl)-4-(p-bromomethylphenyl)-pyridin, aufgenommen in 20 mL DMSO, zugetropft. Die Reaktionsmischung rührt bei Raumtemperatur 8d lang und wird anschließend langsam in 400 mL H_2O getropft. Dieses wird mehrfach mit

CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird bis zum Öl eingengt. Daraus wird durch langsame MeOH-Zugabe das Polymer gefällt. Die Reinigung erfolgt durch Lösen der Rohsubstanz in CH_2Cl_2 und wiederholtes Ausfällen mit MeOH. Die Produkte werden

zunächst im Exsikkator über P_2O_5 , dann im Vakuumofen bei 60 °C getrocknet. (Bild: R= Benzyl- bzw. Terpyridyl).

1H -NMR ($CDCl_3$): 8,63 ppm (br, $H7''$, $H10''$, $H13''$); 7,8 ppm (br, $H3''$, $H4''$); 7,2 ppm (br, $H3'-5'$, $H11''$, $H12''$); 5,06 ppm (br, $H1'$, $H1''$); 4,62 ppm (br, $H1'$, $H1''$); 4,25 ppm (br, $H1$, $H1'$, $H1''$); 3,88 ppm (br, s, $H4$); 3,6 – 3,2 ppm (br, $H2$, $H3$, $H6$); 3,01 ppm (br, $H5$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 156,24 ppm, 155,93 ppm (s, $C8''$, $C9''$); 149,97 ppm (s, $C5''$, $C6''$); 149,10 ppm (s, $C13''$); 139,38 ppm, 138,42 ppm (s, $C2'$, $C2''$); 136,86 ppm (s, $C11''$); 127,79 ppm (br, $C3'-5'$, $C3''$, $C4''$); 123,79 ppm (s, $C12''$); 121,34 ppm (s, $C10''$); 118,78 ppm (s, $C7''$); 102,54 ppm (s, $C1$); 83,26 ppm (s, $C3$); 81,94 ppm (s, $C2$); 77 ppm (br, $CHCl_3$, $C4$, $C5$); 75,04 ppm, 72,85 ppm (s, $C1$, $C1''$); 68,14 ppm (br, $C6$).

7.6.4 Polymeranaloge Komplexierung von Terpyridin-Benzyl-Celluloseethern

Zur Herstellung der Lösung des reaktiven Metallkomplexes werden zunächst 0,67g (0,0022 mol) $RuCl_3$ und 0,51g (0,0022 mol) Terpyridin in 130 mL absolutem Ethanol unter Stickstoffatmosphäre drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der feine, dunkelbraune Niederschlag abfiltriert und mit Ethanol und Ether gewaschen. Nach Trocknen der Komplexvorstufe $[Ru(tpy)Cl_3]$ wird diese aktiviert, indem sie mit 1,3 g (0,00667 mol) $AgBF_4$ in 30 mL Aceton 2 h unter Rückfluss gekocht wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer so weit wie möglich eingeeengt. Der intensiv rotviolette Rückstand wird in 20 mL 1-Butanol aufgenommen. Diese Lösung tropft man langsam zu einer Reaktionsmischung von 0,4 g TpB-Cellulose, die bei 70-80 °C in einer Mischung aus 50 mL DMAc und 40 mL 1-Butanol gelöst ist. Man rührt ca. 24 h und fällen das Produkt in 200 mL bidest. Wasser und einem Überschuss NaCl aus. Die Trocknung erfolgt im Vakuum.

1H -NMR (DMSO): 9,14 ppm, 8,88 ppm, 8,54 ppm, 8,03 ppm, 7,55 ppm, 7,33 ppm, 7,25 ppm, ca. 5,0 – 3,0 ppm (br)

8 Literatur

- [1] Payen, A.; Comptes Rendus **7**, 1838, 1052f und 1125.
- [2] *Cellulose*; Schriftenreihe des Fonds der chemischen Industrie, Heft 24, Frankfurt am Main 1985.
- [3] Simon, J.; Müller, H.P.; Koch, R.; Müller, V.; Polymer degradation and stability **59**, 1998, 107-115.
- [4] Engelskirchen, K. in Bartl, H.; Falbe, J. (Hrsg.): *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*; Bd E20, Erweiterungs- u. Folgebände zur 4. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987.
- [5] Schmidt, B.; Bioforum **1**(2), 2000, 19-20.
- [6] Ruck, H.; Das Papier **40**, 1986, Heft 3 (S. 93-102), Heft 4 (S.153-161).
- [7] Desai, N.B.; Wisotzki, K.; Seifen- Öle- Fette- Wachse **117**, 1991, 124-132.
- [8] Falbe, J.; Regitz, M. (Hrsg.): Römpp Chemielexikon, 9., erw. u. neu bearb. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1989.
- [9] Burchard, W. (Hrsg.): *Polysaccharide*; Springer-Verlag, Berlin 1985.
- [10] „Cellulose und Cellulosederivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“; Antrag des DFG-Schwerpunktprogramms 1995.
- [11] Elias, H.G.: *Makromoleküle, Bd1: Grundlagen*; 5., völlig neu bearb. Aufl., Hüthig & Wepf Verlag, Basel 1990
- [12] Isogai, A.; Ishizu, A.; Nakano, J.; J. appl. Polym. Sci. **29**, 1984, 3873-3882.
- [13] McCormick, C.L.; Callais, P.A.; Polymer **28**, 1987, 2317-2323.
- [14] Philipp, B.; J.M.S. - Pure Appl. Chem. **A30**(9&10), 1993, 703-714.
- [15] Elias, H.G.: *Makromoleküle, Bd 2: Technologie*; 5., völlig neu bearb. Aufl., Hüthig und Wepf-Verlag, Basel 1992.
- [16] Nevell, T.P.; Zeronian, S.H. in: Nevell, T.P.; Zeronian, S.H. (Hrsg.): *Cellulose Chemistry and its applications*; Ellis Horwood Ltd, Chichester 1985.
- [17] Krässig, D.H. in: Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Wedlock, D.J.; Williams, P.A. (Hrsg.): *Cellulose and its Derivatives – Chemistry, Biochemistry and its Applications*; Ellis Horwood Ltd, Chichester 1985.
- [18] Kondo, T.; J. Polym. sci. B **32**, 1994, 1229-1236.

- [19] Brandt, L. in: W. Gerhartz (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A5,, 5. Aufl., Verlag VCH, Weinheim 1986.
- [20] Dönges, R.; *Das Papier* **51**, 1997, 653-660.
- [21] Löscher, F.; Ruckstuhl, T.; Jaworek, T.; Wegner, G.; Seeger, S.; *Langmuir* **14**, 1998, 2786-2789.
- [22] Basque, P.; de Gunzbourg, A.; Rondeau, P. ; Ritcey A.M. : *Langmuir* **12**, 1996, 5614.
- [23] Fakirov, C.; Lieser, G.; Wegner, G.: *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 1997, 3407.
- [24] Li, X.G.; Huang, M.R.; Hu, L.; Lin, G.; Yang, P.C.: *Europ. Polym. J.* **35**, 1999, 157.
- [25] Mann, G.; Kunze, J.; Loth, F.; Fink, H.P.: *Polymer* **39**, 1998, 3155.
- [26] Malm, C.J.; Tanghe, L.J.; Laird, B.C.; Smith, G.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1953, 80-84
- [27] Thuresson, K.; Lindmann, B.; *Colloids and Surfaces A* **159**, 1999, 219-226.
- [28] Hudson, S.H.; Cuculo, J.A.; *J.M.S. - Rev. macromol. chem.* **C18**(1), 1980, 1-82.
- [29] Felcht, U.H. in: Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Wedlock, D.J.; Williams, P.A. (Hrsg.): *Cellulose and its Derivatives – Chemistry, Biochemistry and its Applications*; Ellis Horwood Ltd, Chichester 1985.
- [30] Heinze, T.; Erler, U.; Nehls, I.; Klemm, D.; *Angew. Makromol. Chem.* **215**, 1994, 93.
- [31] Turbak, A.F.; Hammer, R.B.; Davies, R.E.; Hergert, H.L.; *Chemtech* 1980, 51-57.
- [32] Klüfers, P.; Burchard, W.; Habermann, N.; Seger, B.; Wilhelm, U.; *Angew. Chem.* **106**, 1994, 936.
- [33] Hanemann, O.; Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 1996.
- [34] Saalwächter, K.; Burchard, W.; Klüfers, P.; Kettenbach, G.; Mayer, P.; Klemm, D.; Dugarmaa, S.; *Macromolecules* **33**, 2000, 4094-4107
- [35] McCormick, C.L.; Callais, P.A.; Hutchinson Jr., B.H.; *Macromolecules* **18**, 1985, 2394-2401.
- [36] Schleicher, H.; Philipp, B.; Kabrelian, V.; *Das Papier* **42** (12), 1988, 653-659.
- [37] Dawsey, T.R.; McCormick, C.L.; *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30** (3&4), 1990, 405-440.
- [38] Kondo, T.; Gray, D.C.; *J. appl. Polym. Sci.* **45**, 1992, 417.
- [39] Schuldt, U.; Philipp, B.; Klemm, D.; Stein, A.; Jancke, H.; Nehls, I.; *Das Papier* **48** (1), 1994, 3-17.
- [40] Kondo, T.; *Carbohydr. Res.* **238**, 1993, 231-240.

-
- [41] Kondo, T.; Gray, D.G.; Carbohydr. Res. **220**, 1991, 173-183.
- [42] Klemm, D.; Schnabelrauch, M.; Stein, A.; Heinze, T.; Erler, U.; Vogt, S.; Das Papier **45**(12), 1991, 773-778.
- [43] Preston, J.; Angew. Makromol. Chem. **109/110**, 1982, 1.
- [44] Schulz, L.; Burchard, W.; Das Papier **47**(1), 1993, 1-10.
- [45] Tsuboi, A.; Norisuye, T.; Teramoto, A.; Macromolecules **29**, 1996, 3597-3602.
- [46] s. z.B. Beley, M.; Collin, J.P.; Louis, R.; Metz, B.; Sauvage, J.P.: J. Am. Chem. Soc. **13**, 1991, 8521-8522.
- [47] Collin, J.P.; Guillerez, S.; Sauvage, J.P.; Barigelletti, F.; De Cola, L.; Flamigni, L.; Balzani, V.; Inorg. Chem. **30**, 1991, 4230-4238.
- [48] Kelch, S.; Rehahn, M.; Chem. Commun. 1999, 1123-1124.
- [49] Ballauff, M.; Makromol. Chem. Rapid Commun. **7**, 1986, 407ff.
- [50] Klemm, D.; Schnabelrauch, M.; Stein, A.; Philipp, B.; Wagenknecht, W.; Nehls, I.: Das Papier **44**, 1990, 624-632.
- [51] Camacho Gómez, J.A.; Erler, U.W.; Klemm, D.O.: Macromol. Chem. Phys. **197**, 1996, 953-964.
- [52] Erler, U.; Mischnik, P.; Stein, A.; Klemm, D.; Polym. Bull. **29**, 1992, 349.
- [53] Shimizu, Y.; Nakayama, A.; Hayashi, J. in: *Cellulosics: Chemistry, biochemistry and material aspects*; Kennedy, J.F.; Phillipps, G.O., Williams, P.A.; Ellis Horwood Ltd., New York 1993.
- [54] Bianchi, E.; Marsano, E.; Ricco, L.; Conio, G.: Carbohydr. Polym. **34**, 1997, 91-94.
- [55] Malm, C.J.; Mench, J.W.; Kendall, D.L.; Hiatt, G.D.: Ind. and Engineering Chem. **43**, 1951, 684 f.
- [56] Camacho Gómez, J.A.; Erler, U.W.; Klemm, D.O.: Macromol. Chem. Phys. **197**, 1996, 953-964.
- [57] Sealey, J.E.; Samaranayake, G.; Todd, J.G.; Glasser, W.G.: J. Polym. Sci. B: Polymer Physics **34**, 1996, 1613-1620.
- [58] Laube, B.; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) 1996.
- [59] Isogai, A.; Ishizu, A.; Nakano, J.; J. appl. Polym. Sci. **29**, 1984, 2097-2109.
- [60] Schempp, W.; Krause, T.; Seifried, U.; Koura, A.: Das Papier **38**, 1984, 607f.
- [61] Miyamoto, T.; Sato, Y.; Shibata, T.; Inagaki, H.; J. Polym. Sci. **22**, 1984, 2363-2370.

- [62] Morgenstern, B.; Kammer, H.W.; *Polymer* **40**, 1999, 1299-1304.
- [63] Knobloch, F.W.; Rauscher, W.H.; *J. Polym. Sci.* **54**, 1961, 651-656.
- [64] Organikum, 16., bearb. Aufl., VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.
- [65] Seufert, M.; Schaub, M.; Wenz, G.; Wegner, G.; *Angew. Chem.* **107**, 1995, 363 ff.
- [66] Blazej, A.; Kosik, M. in Kennedy, J.F.; Phillips, G.O.; Wedlock, D.J.; Williams, P.A. (Hrsg.): *Cellulose and its Derivatives – Chemistry, Biochemistry and its Applications*; Ellis Horwood Ltd, Chichester 1985.
- [67] Corey, E.J.; Chaykovsky, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1962, 866-867.
- [68] Ciucanu, I.; Kerek, F.; *Carbohydr. Res.* **131**, 1984, 209-217.
- [69] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; 5. überarb. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.
- [70] Seufert, M.; Dissertation, Universität Mainz 1993.
- [71] Nehls, I.; Wagenknecht, W.; Philipp, B.; Stscherbina, D.; *Prog. Polym. Sci.* **19**, 1994, 29-78.
- [72] Lechner, M.D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.H.: *Makromolekulare Chemie*, 1.Aufl., Birkhäuser Verlag, Basel 1993.
- [73] Brandrup, J.; Immergut, E.H. (Hrsg.): *Polymer Handbook*; 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York 1989.
- [74] Hiemenz, P.C.: *Polymer Chemistry – the basic concepts*; Verlag Marcel Dekker Inc., New York 1984.
- [75] Krotóchvíl, P.: *Classical light scattering from polymer solutions*; Verlag Elsevier, Amsterdam 1987.
- [76] Creager, S.E.; Rowe, G.K.; *J. electroanal. Chem.* **370**, 1994, 203-211.
- [77] Vogel, M.; Rausch, M.; Rosenberg, H.; *J. org. Chem.* **22**, 1957, 1016.
- [78] Hawker, C.J.; Fréchet, M.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1990, 7638.
- [79] Spahni, W.; Calzaferri, G.; *Helv. Chim. Acta* **67**, 1984, 450-454.
- [80] Weiss, M.; *J. Am. chem. soc.* **74**, 1952, 200-202.
- [81] Schmelz, O.; Rehahn, M.; in Vorbereitung.
- [82] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*; 3. Aufl.; Wiley VCH, Weinheim 1999.
- [83] Mori, S.; Barth, H.G.: *Size Exclusion Chromatography*; Springer Verlag, Berlin 1999.

-
- [84] Kirste, R.G.; Wunderlich, W.: *Zeitschr. f. phys. Chemie* **58**, 1968, 133-147.
- [85] Kasabo, F.; Kanematsu, T.; Nakagawa, T.; Sato, T.; *Macromolecules* **33**, 2000, 2748-2756.
- [86] Ru^{III}(ttp)Cl₃: Sullivan, B.P.; Calvert, J.M.; Meyer, T.J.: *Inorg. Chem.* **19**, 1980, 1404-1407; Ru^{III}(ttp)L: Beley, M.; Chodrowski, S.; Collin, J.P.; Sauvage, J.P.; Flamigni, L.; Barigelletti, F.: *Inorg. Chem.* **33**, 1994, 2543-2547.

Verwendete Abkürzungen

Å	Ångström
ac	Aceton-Ligand
AHG	A nhydroglucoseeinheit (engl.: AGU - a nhydroglucose u nit)
Cell	Cellulose
COSY	c orrelated s pectroscopy; Messtechnik zur Aufnahme zweidimensionaler, Shift-korrelierter NMR-Spektren
d	Tag(e)
DMAc	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Degree of polymerization, Polymerisationsgrad
DS	Degree of substitution, Substitutionsgrad
eq	Äquivalent
FTIR	Fourier-Transform-InfrarotSpektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
MALLS	M ulti- a ngle l aser l ight s cattering
h	Stunde(n)
IR	infrarot
LiCl	Lithiumchlorid
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht in [g/mol]
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht in [g/mol]
M _{app}	apparentes Molekulargewicht in [g/mol]
MeOH	Methanol
min	Minute
[η]	Viskosität in [mL/g]
NEt ₃	Triethylamin
NMR	N uclear m agnetic r esonance, magnetische Kernresonanz
P	Polydispersität (=M _w /M _n)
RI	refractive index, Brechungsindex
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
TsCl	Tosylchlorid

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name	Bettina Monika Laube
Geburtsdatum	25.07.1971
Geburtsort	Überlingen /Bodensee
Familienstand	ledig

Schulbildung

1977-1981	Tulla Grund- und Hauptschule, Karlsruhe
1981-1990	St. Dominikus Gymnasium, Karlsruhe

Studium

1990-1996	Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH) Diplomarbeit bei Prof. Dr. M. Ballauff, Polymerinstitut
9/1996	Abschluß als Diplomchemikerin

Beruflicher Werdegang

10/1996 - 4/2000	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Polymerinstitut der Universität Karlsruhe (TH), seit 10/1999 mit Dienstort Darmstadt
5/2000-1/2001	wissenschaftliche Mitarbeiterin am DKI, Darmstadt
seit 2/2001	Fachredaktion beim GIT Verlag, Darmstadt

Bettina Laube

Jahnstraße 54
64285 Darmstadt

19.3.2002

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Ich erkläre weiterhin, dass ich noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Es gibt eine Theorie, die besagt, wenn jemals irgendwer genau rausfindet, wozu das Universum da ist und warum es da ist, dann verschwindet es auf der Stelle und wird durch etwas noch Bizzarreres und Unbegreiflicheres ersetzt.

Es gibt eine Theorie, nach der das schon passiert ist.

Douglas Adams